

SEP 2003
PCT/EP200 4 / 0 0 2 2 7 4
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

El04/2274

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 24 MAR 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 11 766.0

Anmeldetag:

18. März 2003

Anmelder/Inhaber:

Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

Bezeichnung:

Oxidationssystem enthaltend einen makrocyclischen
Metallkomplex, dessen Herstellung und Verwendung

IPC:

B 01 J, C 07 B, C 02 F

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 15. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Agurks

Oxidationssystem enthaltend einen makrocyclischen Metallkomplex, dessen Herstellung und Verwendung

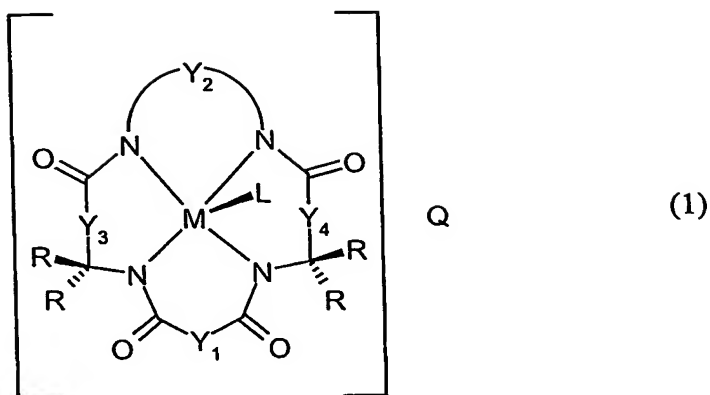
5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Oxidationssystem enthaltend einen makro-
cyclischen Metallkomplex, ein Oxidationsmittel und eine oxidationsverstärkende
Verbindung und ferner ein Verfahren zur Oxidation von oxidierbaren Substanzen,
indem man die oxidierbare Substanz mit dem speziellen Oxidationssystem in
Kontakt bringt.

10 Aus EP-A-0 918 840, US-A-6,099,586 und WO-A-02/16330 sind spezielle makro-
cyclische Metallkomplexe bekannt, die als Bleichaktivatoren Verwendung finden
können. In Kombination mit einer Peroxidquelle, bevorzugt Wasserstoffperoxid, ist
mit diesen Bleichaktivatoren die Durchführung von Oxidationsreaktionen möglich.
Derartige Oxidationsreaktionen werden zum Beispiel in der Papierbleiche, in der
15 Entfärbung von gefärbten Abwässern oder in der Entschwefelung von Kraftstoffen
durchgeführt. Auch der Einsatz in Haushaltswaschmitteln zur Entfernung bzw.
Entfärbung von Verschmutzungen auf der Wäsche und in der Waschflotte wird
beschrieben. Bei all diesen Anwendungen führt der Einsatz der speziellen
makrocyclischen Metallkomplexe zu einer Verbesserung der Ergebnisse im
20 Vergleich zur alleinigen Behandlung nur mit einer Peroxidquelle.

Aufgrund der Vielzahl möglicher Oxidationsreaktionen besteht ein Interesse daran,
möglichst breit einsetzbare verbesserte Oxidationssysteme bereitzustellen.

25 Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass durch den Zusatz von speziellen
oxidationsverstärkenden Verbindungen zu einem makrocyclischen Metallkomplex
und einem Oxidationsmittel die Oxidationswirkung ganz unerwartet deutlich
verbessert werden kann.

30 Gegenstand der Erfindung ist ein Oxidationssystem enthaltend die drei Komponenten
1) einen makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (I)



worin

Y_1 , Y_3 und Y_4 unabhängig voneinander eine Einfachbindung oder ein Brückenglied darstellen, welches 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatome in der Brücke enthält,

Y_2 ein Brückenglied mit mindestens 1 Kohlenstoffatom in der Brücke darstellt,

R unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy, Phenoxy, CH_2CF_3 oder CF_3 bedeuten oder zwei Reste R , die an dasselbe Kohlenstoff-Atom gebunden sind, zusammen einen substituierten oder unsubstituierten Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, wobei das Kohlenstoff-Atom, an das die beiden Reste R gebunden sind, jeweils Teil des Benzol-, Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylrings ist,

M ein Übergangsmetall in den Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI ist oder ausgewählt ist aus den Gruppen 6, 7, 8, 9, 10 und 11 des Periodensystems der Elemente,

Q ein Gegenion ist, das die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht

L ein weiterer Ligand ist.

2) ein Oxidationsmittel und

3) eine oxidationsverstärkende Verbindung.

Bevorzugt stehen in der allgemeinen Formel (1)

Y₁, Y₃ und Y₄ unabhängig voneinander für eine (-CH₂-)_x Gruppe, wobei x gleich 1, 2 oder 3 ist und ein oder mehrere H Atome in der (-CH₂-)_x Gruppe durch einen Rest Rⁱ substituiert sein können, wobei Rⁱ für Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy oder Phenoxy steht, oder zwei Reste Rⁱ, die an zwei benachbarte C-Atome der (-CH₂-)_x Gruppe gebunden sind, zusammen einen Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenyling bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann.

Y₂ steht in der allgemeinen Formel (1) bevorzugt für

ein Brückenglied mit 1,2 oder 3 Kohlenstoffatomen in der Brücke, bevorzugt für eine (-CH₂-)_y Gruppe, wobei y gleich 1 oder 2 ist und ein oder mehrere H Atome in der (-CH₂-)_x Gruppe durch einen Rest Rⁱⁱ substituiert sein können, wobei Rⁱⁱ für Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy oder Phenoxy steht, oder zwei Reste Rⁱⁱ, die an zwei benachbarte C-Atome der (-CH₂-)_x Gruppe gebunden sind, zusammen einen gegebenenfalls substituierten Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenyling bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann, bevorzugt einen Benzolring, welcher durch elektronenabgebende oder elektronenziehende Reste substituiert sein kann.

Die Reste R stehen in der allgemeinen Formel (1) unabhängig voneinander bevorzugt

für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₁₂-Cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₄-Aryl, C₂-C₁₂-Alkynyl, C₁-C₁₂-Alkylaryl, Halogen, Alkoxy, Phenoxy, CH₂CF₃ oder CF₃ oder zwei Reste R, die an dasselbe Kohlenstoff-Atom gebunden sind, bilden zusammen einen substituierten oder unsubstituierten Benzol-, C₃-C₈-Cycloalkyl- oder C₄-C₁₂-Cycloalkenyling, wobei das Kohlenstoff-Atom, an das die

beiden Reste R gebunden sind, jeweils Teil des Benzol-, Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylrings ist.

5 In der allgemeinen Formel (1) steht das Metall M für ein Übergangsmetall mit den Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI oder wird ausgewählt aus den Gruppen 6,7,8,9,10 oder 11 des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt steht das Metall M für Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd und/oder Pt. Mischungen von Metallen der vorgenannten Oxidationsstufen bzw. aus den genannten Gruppen des Periodensystems der Elemente sind ebenfalls möglich.

10

In der allgemeinen Formel (1) steht Q für ein Gegenion ist, das die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht. Der Metallligand-Komplex ist üblicherweise negativ, bevorzugt -1 . Demzufolge ist das Gegenion in der Regel positiv geladen, bei einer bevorzugten negativen Ladung von -1 entsprechend $+1$.

15

Geeigneterweise steht Q für ein Alkalimetall-Gegenion, bevorzugt Kalium, Lithium oder Natrium, $\text{NR}^{\text{iii}}_4^+$ und $\text{PR}^{\text{iii}}_4^+$, wobei R^{iii} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl darstellen können oder zusammen einen Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder einen Aryl-Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthält.

20

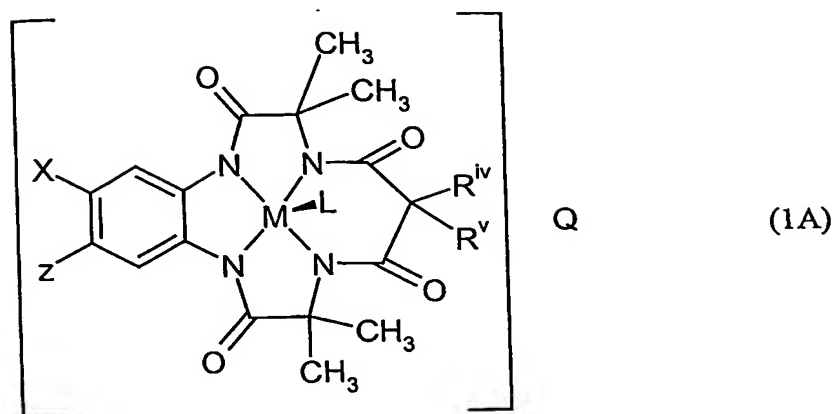
L ist jeder weitere Ligand, der an M koordiniert sein kann. Bevorzugt handelt es sich um einen labilen Liganden, insbesondere um H_2O , Cl oder CN.

25

Die vorstehend genannten bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen für die Reste $\text{Y}_1\text{-Y}_4$, R, R^{i} , R^{ii} , R^{iii} , Q und L können beliebig miteinander kombiniert werden.

30

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Oxidationssystem makrocyclische Metallkomplexe der allgemeinen Formel (1A) eingesetzt,



worin

- X und Z unabhängig voneinander Wasserstoff, elektronenabgebende oder elektronenziehende Gruppen bedeuten,
- R^{iv} und R^v unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkynyl-, Alkylaryl-, Halogen-, Alkoxy- oder Phenoxy-Reste darstellen oder R^{iv} und R^v zusammen einen Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann,
- M ein Übergangsmetall der Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI darstellt oder ausgewählt ist aus den Gruppen 6,7,8,9,10 oder 11 des Periodensystems der Elemente,
- Q ein Gegenion ist, welches die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht und
- L ein weiterer Ligand ist.

Im makrocyclischen Metallkomplex der Formel (IA) können X und Z unabhängig voneinander Wasserstoff oder elektronenabgebende oder elektronenziehende Reste darstellen. Die elektronenabgebenden oder elektronenziehenden Reste verändern die Elektronendichte des Metallligand-Komplexes und beeinflussen somit seine Reaktivität.

Geeignete elektronenziehende Reste sind beispielsweise Halogene, bevorzugt Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, SO_3^- , OSO_3^- , $\text{OSO}_3\text{R}^{\text{vi}}$, wobei R^{vi} Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl darstellt, oder NO_2^- .

- 5 Geeignete elektronenabgebende Reste sind beispielsweise C_1 - C_8 -Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy, C_1 - C_8 -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl und tert.-Butyl und Wasserstoff.

- 10 Im makrocyclischen Metallkomplex der Formel (IA) bedeuten R^{iv} und R^{v} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkynyl-, Halogen-, Alkoxy- oder Phenoxy-Reste. Bevorzugt stehen R^{iv} und R^{v} unabhängig voneinander für Alkyl, besonders bevorzugt C_1 - C_5 -Alkyl. Insbesondere bevorzugt sind R^{iv} und R^{v} identisch und bedeuten Methyl oder Ethyl.
- 15 Ferner bevorzugt bilden R^{iv} und R^{v} zusammen einen Cycloalkyl-, insbesondere einen Cyclopentyl oder Cyclohexylring, oder einen Cycloalkenyl-Ring. Dieser Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring kann ein oder mehrere Heteroatome enthalten, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff.

- 20 Die Herstellung der im erfindungsgemäßen Oxidationssystem enthaltenen makrocyclischen Metallkomplexe ist in EP-A-918 840, US-A-6,099,586 und WO-A-02/16330 beschrieben, auf die hiermit explizit Bezug genommen wird.

- Bei dem Oxidationsmittel kann es sich um ein organisches oder anorganisches Oxidationsmittel handeln. Üblicherweise wird eine Peroxyverbindung eingesetzt.
- 25 Geeignet sind Wasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxid-Addukte, Verbindungen, die in der Lage sind, Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung zu freisetzen oder zu erzeugen, organische Peroxide, Persulfate, Perphosphate und Persilikate.

- Die Wasserstoffperoxid-Addukte schließen Alkalimetall-, bevorzugt Natrium-, Lithium- oder Kaliumcarbonatperoxyhydrat sowie Harnstoff-Peroxid ein.
- 30

Verbindungen, die in der Lage sind, Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung zu erzeugen, umfassen Alkalimetall-, bevorzugt Natrium-, Kalium- oder Lithium-

perborat (als mono- oder tetrahydrat). Derartige Perborate sind kommerziell erhältlich.

5 Alternativ kann auch die Kombination aus einer Alkohol-Oxidase und dem entsprechenden Alkohol als Peroxid-Quelle eingesetzt werden.

Organische Peroxide umfassen Benzoyl- und Cumolhydroperoxide.

Persulfate umfassen Peroxymonosulfat und Carot'sche Säure.

10

Besonders bevorzugte Oxidationsmittel sind Wasserstoffperoxid und Natriumperborat.

15

Bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen („Mediator“) handelt es sich um aliphatische, cycloaliphatische, heterocyclische oder aromatische Verbindungen mit mindestens einer OH-, NO-, NOH-, HRN-OH-Funktionalität bzw. um Mischungen dieser Verbindungen.

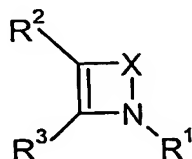
20

Derartige Verbindungen und ihre Herstellung sind beschrieben in EP-A-0 885 868, WO-A-97/06244 und WO-A-96/12845.

25

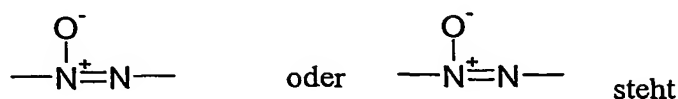
Beispiele für solche Verbindungen sind die im folgenden genannten Verbindungen der Formel (I), (II), (III) und (IV), wobei die Verbindungen der Formeln (II), (III) und (IV) bevorzugt und die Verbindungen der Formeln (III) und (IV) besonders bevorzugt sind.

Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind:



(I)

wobei X für $(-N=N-)$, $(-N=CR^4-)_p$, $(-CR^4=N-)_p$, $(-CR^5=CR^6)_p$,



5 und p gleich 1 oder 2 ist,

wobei die Reste R^1 bis R^6 gleich oder verschieden sein und unabhängig voneinander bedeuten können: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, 10 Phosphono, Phosphonooxy sowie Salze und Ester davon, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sufamoyl-Gruppen der Reste R^1 bis R^6 unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können, und wobei die Reste R^2 und R^3 eine gemeinsame Gruppe -A- bilden können und -A- dabei $(-CR^7=CR^8-CR^9=CR^{10}-)$ oder $(-CR^{10}=CR^9-CR^8=CR^7-)$ bedeutet.

15

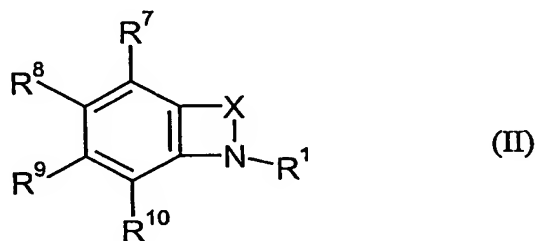
Die Reste R^7 bis R^{10} können gleich oder verschieden sein und unabhängig voneinander bedeuten: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, 20 Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie Salze und Ester davon, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R^7 bis R^{10} unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können und wobei die C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkyloxy-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phenyl-, Aryl-Gruppen der Reste R^7 bis R^{10} unsubstituiert 25 oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R^{11} substituiert sein können und wobei der Rest R^{11} eine der folgenden Gruppen darstellt: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, wobei die Carbamoyl, Sulfamoyl, Amino-Gruppen des Restes R^{11} 30 unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit dem Rest R^{12} substituiert sein können und wobei der Rest R^{12} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff,

Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkyloxy, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Aryl.

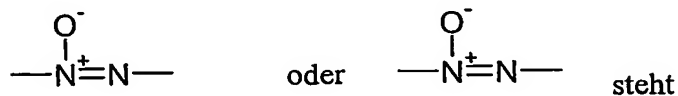
Beispiele für die genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind:

- 5 1-Hydroxy-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure
 1-Phenyl-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid
 5-Chlor-1-phenyl-1 H-1, 2,3-triazol-3-oxid
 5-Methyl-1-phenyl-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid
 4-(2,2-Dimethylpropanoyl)-1-hydroxy-1 H-1,2,3-triazol
 10 4-Hydroxy-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid
 2,4,5-Triphenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid
 1-Benzyl-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid
 1-Benzyl-4-chlor-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid
 1-Benzyl-4-brom-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid
 15 1-Benzyl-4-methoxy-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid

Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind:



wobei X für (-N=N-), (-N=CR⁴-)_p, (-CR⁴=N-)_p, (-CR⁵=CR⁶)_p,



25 und p gleich 1 oder 2 ist.

Die Reste R^1 und R^4 bis R^{10} können gleich oder verschieden sein und eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie Salze und Ester davon, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R^1 und R^4 bis R^{10} weiterhin unsubstituiert oder ein oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können und wobei die C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkyloxy-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phenyl-, Aryl- und Aryl- C_1 - C_6 -alkyl-Gruppen der Reste R^1 und R^4 bis R^{10} unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R^{12} substituiert sein können und wobei der Rest R^{12} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo, Sulfeno, Sulfino sowie Ester und Salze davon, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl- und Amino-Gruppen des Restes R^{12} unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit dem Rest R^{13} substituiert sein können und wobei der Rest R^{13} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl oder Aryl.

Beispiele für die genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind:

1-Hydroxy-benzimidazole

1-Hydroxybenzimidazol-2-carbonsäure

1-Hydroxybenzimidazol

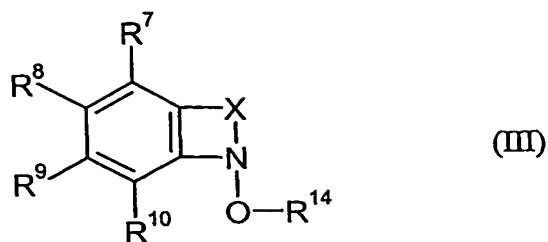
2-Methyl-1-hydroxybenzimidazol

2-Phenyl-1-hydroxybenzimidazol

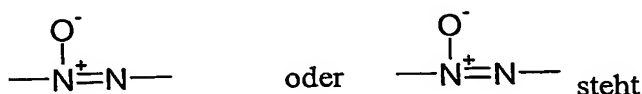
1-Hydroxyindole

2-Phenyl-1-hydroxyindol

Substanzen der allgemeinen Formel (III) sind:



wobei X für $(-N=N-)$, $(-N=CR^4-)_m$, $(-CR^4=N-)_m$, $(-CR^5=CR^6-)_m$,

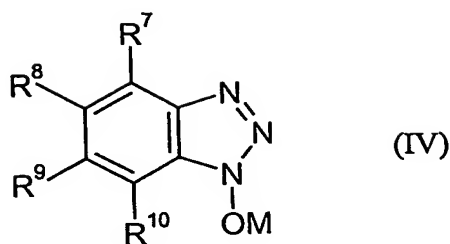


und m gleich 1 oder 2 ist.

Für die Reste R^7 bis R^{10} und R^4 bis R^6 gilt das oben gesagte.

R^{14} kann bedeuten: -M, wobei M Wasserstoff, Alkali, bevorzugt Lithium, Natrium oder Kalium, Erdalkali, bevorzugt Calcium oder Magnesium, Ammonium, C_1 - C_4 -Alkylammonium oder C_1 - C_4 -Alkanolammonium bedeutet, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Alkylcarbonyl, wobei C_1 - C_{10} -Alkyl und C_1 - C_{10} -Alkylcarbonyl unsubstituiert oder mit einem Rest R^{15} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{15} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie Salze und Ester davon, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen des Restes R^{15} unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können.

Von den Substanzen der Formel (III) sind insbesondere Derivate des 1-Hydroxybenzotriazols und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides sowie deren Ester und Salze bevorzugt (Verbindungen der Formel (IV))



M bedeutet in Formel (IV) Wasserstoff, Alkali, bevorzugt Lithium, Natrium oder Kalium, Erdalkali, bevorzugt Calcium oder Magnesium, Ammonium, C₁-C₄-Alkylammonium oder C₁-C₄Alkanolammonium.

Die Reste R⁷ bis R¹⁰ können gleich oder verschieden sein und eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkyloxy, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phenyl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie Salze und Ester davon, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R⁷ bis R¹⁰ unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiert sein können und wobei die C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₆-Alkyloxy-, Carbonyl-C₁-C₅-alkyl-, Phenyl-, Aryl-Gruppen der Reste R⁷ bis R¹⁰ unsubstituiert oder ein oder mehrfach mit dem Rest R¹⁶ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁶ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkyloxy, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo, Sulfeno, Sulfino sowie Ester und Salze davon, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl- und Amino-Gruppen des Restes R¹⁶ unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit dem Rest R¹⁷ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁷ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkyloxy, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phenyl oder Aryl.

Beispiele für die genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind:

1-Hydroxybenzotriazole

- 1-Hydroxybenzotriazol
1-Hydroxybenzotriazol, Natriumsalz
1-Hydroxybenzotriazol, Kaliumsalz
1-Hydroxybenzotriazol, Lithiumsalz
5 1-Hydroxybenzotriazol, Ammoniumsalz
1-Hydroxybenzotriazol, Calciumsalz
1-Hydroxybenzotriazol, Magnesiumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure
1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure, Natriumsalz
10 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure, Kaliumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure, Ammoniumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure
1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure, Natriumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure, Kaliumsalz
15 1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure, Ammoniumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure
1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Natriumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Kaliumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Ammoniumsalz
20 1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure
1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure, Natriumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure, Kaliumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure, Ammoniumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Mononatriumsalz
25 1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure
1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure, Natriumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure, Kaliumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure, Ammoniumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure
30 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure, Natriumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure, Kaliumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure, Ammoniumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure

- 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, Natriumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, Kaliumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, Ammoniumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure
5 1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure, Natriumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure, Kaliumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure, Ammoniumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-6-N-phenylcarboxamid
5-Ethoxy-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
10 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
2,3-Bis-(4-ethoxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
2,3-Bis-(2-brom-4-methyl-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
2,3-Bis-(4-brom-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
2,3-Bis-(4-carboxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
15 4,6-Bis-(trifluormethyl)-1-hydroxybenzotriazol
5-Brom-1-hydroxybenzotriazol
6-Brom-1-hydroxybenzotriazol
4-Brom-7-methyl-1-hydroxybenzotriazol
5-Brom-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
20 4-Brom-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
6-Brom-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
4-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
5-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
6-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
25 6-Chlor-5-isopropyl-1-hydroxybenzotriazol
5-Chlor-6-methyl-1-hydroxybenzotriazol
6-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
4-Chlor-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
4-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
30 5-Chlor-4-methyl-1-hydroxybenzotriazol
4-Chlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
6-Chlor-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
7-Chlor-1-hydroxybenzotriazol

- 6-Diacetylamino-1-hydroxybenzotriazol
2,3-Dibenzyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
4,6-Dibrom-1-hydroxybenzotriazol
4,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
5 5,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
4,5-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
4,7-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
5,7-Dichlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
5,6-Dimethoxy-1-hydroxybenzotriazol
10 2,3-Di-[2]naphthyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
4,6-Dinitro-1-hydroxybenzotriazol
4,6-Dinitro-2,3-diphenyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
4,6-Dinitro-2,3-di-p-tolyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
5-Hydrazino-7-methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
15 5,6-Dimethyl-1-hydroxybenzotriazol
4-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
5-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
6-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
5-(1-Methylethyl)-1-hydroxybenzotriazol
20 4-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
6-Methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
5-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
6-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
7-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
25 4-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
6-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
6-Nitro-4-phenyl-1-hydroxybenzotriazol
5-Phenylmethyl-1-hydroxybenzotriazol
4-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
30 5-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
6-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
4,5,6,7-Tetrachlor-1-hydroxybenzotriazol
4,5,6,7-Tetrafluor-1-hydroxybenzotriazol

- 6-Tetrafluorethyl-1-hydroxybenzotriazol
4,5,6-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol
4,6,7-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol
6-Sulfamido-1-hydroxybenzotriazol
5 6-N,N-Diethyl-sulfamido-1-hydroxybenzotriazol
6-N-Methylsulfamido-1-hydroxybenzotriazol
6-(1 H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
6-(5,6,7,8-tetrahydroimidazo-[1,5-a]-pyridin-5-yl)-1-hydroxybenzotriazol
6-(Phenyl-1 H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
10 6-[(5-methyl-1 H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
6-[(4-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
6-[(2-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
6-(1 H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
5-(1 H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
15 6-[1-(1 H-Imidazol-1-yl)-ethyl]-1-hydroxybenzotriazol-mono-hydrochlorid

3H-Benzotriazol-1-Oxide

- 3H-Benzotriazol-1-oxid
6-Acetyl-3H-benzotriazol-1-oxid
20 5-Ethoxy-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Amino-3,5-dimethyl-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Amino-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
5-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid
25 6-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid
4-Brom-7-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
5-Brom-4-chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
4-Brom-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Brom-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
30 5-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid
4-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dibrom-3H-benzotriazol-1-oxid

- 4,6-Dibrom-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
4,7-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
5,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
5 4,6-Dichlor-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
5,7-Dichlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
3,6-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
3,5-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
3-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
10 5-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Methyl-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
7-Methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
15
- 2H-Benzotriazol-1-oxide**
- 2-(4-Acetoxy-phenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Acetylamino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Ethyl-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
20 2-(3-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Amino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Brom-4-chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Bromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
25 5-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Bromphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Bromphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
30 5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(2,4-dibromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid

- 5-Chlor-2-(2,5-dimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(4-nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-[4-(4-Chlor-3-nitro-phenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
5 2-(3-Chlor-4-nitro-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Chlor-3-nitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
4-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Chlor-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
10 2-(2-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(3-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-[4-(4-Chlorphenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
15 2-(2-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(3-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-{4-[N'-(3-Chlorphenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl}4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
20 2-{4-[N'-(4-Chlorphenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl}4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(3-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
25 2-(3-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Chlorphenyl)-6-picrylazo-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
4,5-Dibrom-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
30 4,5-Dichlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4,5-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4,7-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4,7-Dimethyl-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid

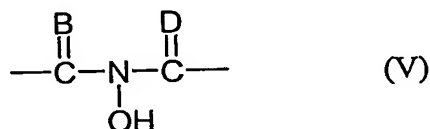
- 2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-benzotriazol-1-oxid
2-(2,5-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2,4-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2,5-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
5 4,6-Dinitro-2-[3-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl-]-2H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dinitro-2-[4-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl-]-2H-benzotriazol-1-oxid
oxid
4,6-Dinitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
10 2-(2,4-Dinitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2,4-Dinitrophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dinitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dinitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dinitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
15 2-(4-Methoxyphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Methoxyphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Methyl-6-nitro-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Methyl-6-nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Methyl-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
20 6-Methyl-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Methyl-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
25 6-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-[1]Naphthyl-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-[2]Naphthyl-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
30 2-[1]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-[2]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(3-Nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid

4-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-Phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-o-Tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-p-Tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid

5

10

Der Mediator kann vorzugsweise ferner ausgewählt sein aus der Gruppe cyclischer N-Hydroxyverbindungen mit mindestens einem gegebenenfalls substituierten fünf- oder sechsgliedrigen Ring enthaltend die in der allgemeinen Formel (V) genannte Struktur



15

sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

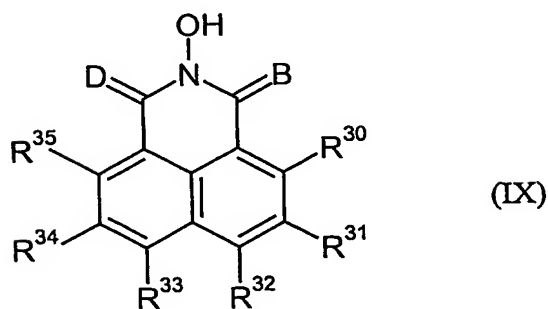
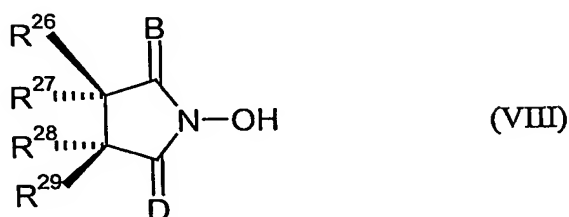
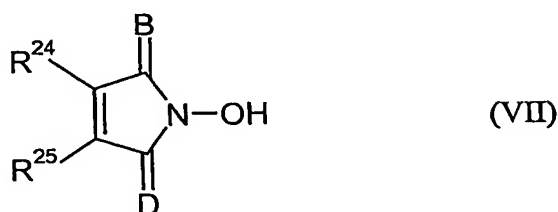
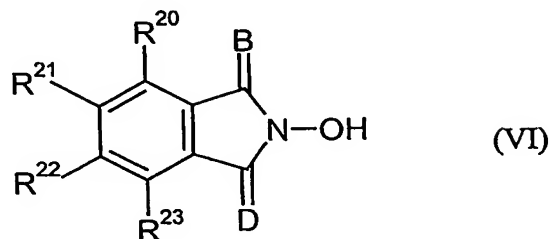
B und D gleich oder verschieden sind, und Sauerstoff, Schwefel, oder NR^{18} bedeuten, wobei

20

R^{18} für Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carbamoyl, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl, Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy-, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl-, Phospho-, Phosphono- oder einen Phosphonooxyrest, sowie Ester oder Salze davon steht, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{19} substituiert sein können und die Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy-, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonyl- und Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R^{19} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{19} gleich oder verschieden ist und einen Hydroxy-, Formyl- oder Carboxyrest sowie Ester oder Salze davon, einen Carbamoyl- oder Sulforest, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl- oder $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxyrest bedeutet.

30

Vorzugsweise ist der Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formel (VI), (VII), (VIII) oder (IX),

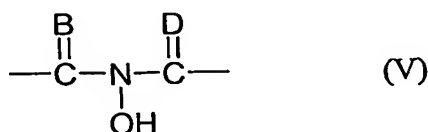


wobei B und D die bereits genannten Bedeutungen haben und die Reste R^{20} - R^{35} gleich oder verschieden sind und einen Halogenrest, Carboxyrest, Salze oder Ester eines Carboxyrests oder die für R^{18} genannten Bedeutungen haben, wobei R^{26} und R^{27} bzw. R^{28} und R^{29} nicht gleichzeitig Hydroxy- oder Aminorest bedeuten dürfen und gegebenenfalls je zwei der Substituenten R^{20} - R^{23} , R^{24} - R^{25} , R^{26} - R^{29} , R^{30} - R^{35} zu

einem Ring -E- verknüpft sein können, wobei -E- eine der folgenden Bedeutungen hat:

$(-\text{CH}=\text{CH})_n$ mit $n = 1$ bis 3, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-$ oder

5



und wobei gegebenenfalls die Reste R^{26} - R^{29} auch untereinander durch ein oder zwei Brückenelemente -F- verbunden sein können, wobei -F- gleich oder verschieden ist und eine der folgende Bedeutungen hat: -O-, -S-, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CR}^{36}=\text{CR}^{37}-$, wobei R^{36} und R^{37} gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von R^{20} haben.

10

Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formeln (VI), (VII), (VIII) oder (IX), bei denen B und D Sauerstoff oder Schwefel bedeuten.

15

Beispiele für solche Verbindungen sind N-Hydroxy-phthalimid sowie gegebenenfalls substituierte N-Hydroxy-phthalimid-Derivate, N-Hydroxymaleimid sowie gegebenenfalls substituierte N-Hydroxymaleimid-Derivate, N-Hydroxy-Naphthalsäureimid sowie gegebenenfalls substituierte N-Hydroxy-Naphthalsäureimid-Derivate, N-Hydroxysuccinimid und gegebenenfalls substituierte N-Hydroxysuccinimid-Derivate, vorzugsweise solche, bei denen die Reste R^{26} - R^{29} polycyclisch verbunden sind.

20

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel (VI) sind beispielsweise:

25

N-Hydroxyphthalimid

4-Amino-N-Hydroxyphthalimid

3-Amino-N-Hydroxyphthalimid

N-Hydroxy-benzol-1,2,4-tricarbonsäureimid

30

N, N'-Dihydroxy-pyromellitsäurediimid

N,N'-Dihydroxy-benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäurediimid.

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel (VII) sind beispielsweise:

- 5 N-Hydroxymaleimid
 Pyridin-2,3-dicarbonsäure-N-hydroxyimid.

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel (VIII) sind beispielsweise:

- 10 N-Hydroxysuccinimid
 N-Hydroxyweinsäureimid
 N-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid
 exo-N-Hydroxy-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid
 N-Hydroxy-cis-cyclohexan-1,2-dicarboximid
 N-Hydroxy-cis-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureimid.

15

Als Mediator geeignete Verbindung der Formel (IX) ist beispielsweise:

N-Hydroxynaphtalsäureimid-Natrium-Salz

- 20 Als Mediator geeignete Verbindung mit einem sechsgliedrigen Ring enthaltend die in
 Formel (V) genannte Struktur ist beispielsweise:

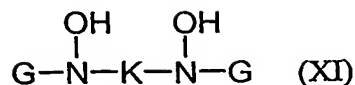
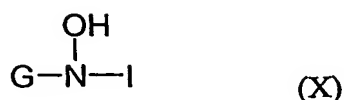
N-Hydroxyglutarimid

- 25 Die beispielhaft genannten Verbindungen eignen sich auch in Form ihrer Salze oder
 Ester als Mediator.

Als Mediator ebenfalls geeignet sind Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der
N-Aryl-N-Hydroxy-Amide.

30

Von diesen werden bevorzugt die Verbindungen der allgemeinen Formel (X), (XI)
oder (XII) als Mediatoren eingesetzt



5

sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

G ein einbindiger homo- oder heteroaromatischer ein- oder zweikerniger Rest und

L ein zweibindiger homo- oder heteroaromatischer ein- oder zweikerniger Rest ist

10

und wobei diese aromatischen Reste durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R^{38} substituiert sein können, wobei R^{38} stehen kann für einen

Halogen-, Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salze

davon, einen Sulforest, Ester oder Salze davon, einen Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-,

Amino-, Phenyl-, Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy-,

15

$\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl-, Phospho-, Phosphono-,

Phosphonooxyrest, Ester oder Salze davon, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-,

Amino- und Phenylreste wiederum unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem

Rest R^{39} substituiert sein können und die Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl-,

$\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy-, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl-Reste gesättigt oder

20

ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R^{39}

ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{39} gleich oder verschieden ist und

einen Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salze davon, einen

Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl-,

$\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkylcarbonylrest bedeutet und je zwei Reste R^{38} oder R^{39}

25

paarweise über eine Brücke $[-\text{CR}^{40}\text{R}^{41}-]_m$, mit m gleich 0,1,2, 3 oder 4 verknüpft sein

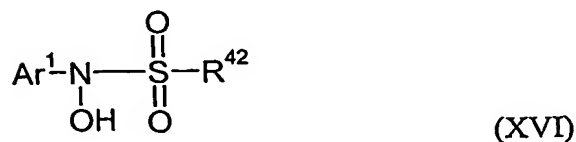
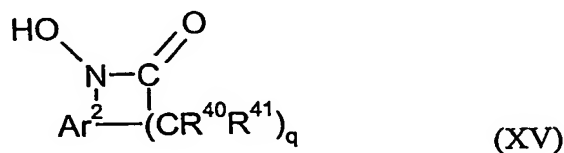
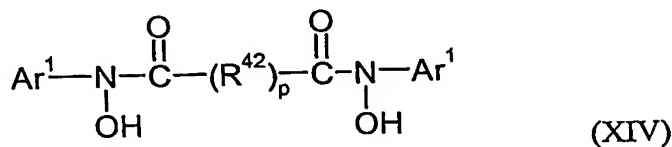
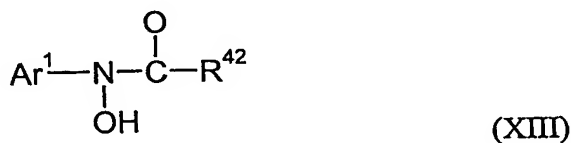
können und R^{40} und R^{41} gleich oder verschieden sind und einen Carboxyrest, Ester

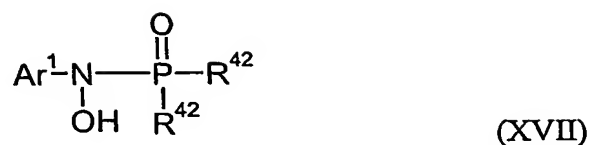
oder Salze davon, einen Phenyl-, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy oder

$\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkylcarbonylrest bedeuten und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen

[-CR⁴⁰R⁴¹-] durch O, S oder einen gegebenenfalls mit einem C₁-C₅-Alkylrest
 substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen [-CR⁴⁰R⁴¹-] durch eine
 Gruppe [-CR⁴⁰=CR⁴¹] ersetzt sein können und einen in amidischer Form
 vorliegenden einbindigen Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe der
 5 Carbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, Kohlensäure, Halbester der Kohlensäure oder
 der Carbaminsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester der
 Phosphorsäure und Diester der Phosphorsäure bedeutet und K einen in amidischer
 Form vorliegenden zweibindigen Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe
 der Mono- und Dicarbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, Kohlensäure, Sulfonsäure,
 10 Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester der Phosphorsäure bedeutet.

Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel
 (XIII), (XIV), (XV), (XVI) oder (XVII)





sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

- 5 Ar^1 einen einbindigen homo- oder heteroaromatischen einkernigen Arylrest und
 Ar^2 einen zweibindigen homo- oder heteroaromatischen einkernigen Arylrest
 bedeutet, die jeweils durch eine oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R^{44}
 substituiert sein können, wobei R^{44} einen Hydroxy-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder
 10 Salze davon, einen Sulforest, Ester oder Salz davon, einen Nitro-, Nitroso-, Amino-,
 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy-, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- oder $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylrest
 darstellen, wobei die Aminoreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem
 Rest R^{45} substituiert sein können und die $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy-,
 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonyl- und Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ - alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt,
 15 verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R^{45} ein- oder
 mehrfach substituiert sein können, wobei R^{45} gleich oder verschieden ist und einen
 Hydroxy-, Carboxyrest, Ester oder Salze davon, einen Sulfo-, Nitro-, Amino-,
 $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy- oder $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkylcarbonylrest bedeutet und je zwei
 Reste R^{44} paarweise über eine Brücke $[-\text{CR}^{40}\text{R}^{41}-]_m$ mit m gleich 0, 1, 2, 3 oder 4
 verknüpft sein können und
 20 R^{40} und R^{41} die bereits genannten Bedeutungen haben und eine oder mehrere nicht
 benachbarte Gruppen $[-\text{CR}^{40}\text{R}^{41}-]$ durch O, S oder einen gegebenenfalls mit einem
 $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkylrest substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen $[-\text{CR}^{40}\text{R}^{41}-]$
 durch eine Gruppe $[-\text{CR}^{40}=\text{CR}^{41}-]$ ersetzt sein können,
 25 R^{42} gleich oder verschieden ist und Wasserstoff-, Phenyl-, Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl-,
 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy- oder einen $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonylrest bedeutet, wobei die
 Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{46} substituiert
 sein können und die Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy,
 30 $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein

können und ebenso mit einem Rest R^{46} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei

5 R^{46} gleich oder verschieden ist und einen Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salze davon, einen Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxyrest bedeutet und R^{43} die zweibindigen Reste ortho-, meta-, para-Phenylen-, Aryl- C_1 - C_6 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkylen- oder C_1 - C_5 -Alkylendioxy bedeutet, wobei die Phenylenreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{46} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, 10 C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{46} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

p 0 oder 1 bedeutet und

15

q eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet.

Vorzugsweise bedeutet Ar einen Phenylrest und Ar^2 einen ortho-Phenylenrest, wobei Ar^1 durch bis zu fünf und Ar^2 durch bis zu vier gleiche oder verschiedene Reste 20 C_1 - C_3 -Alkyl-, C_1 - C_3 -Alkylcarbonyl-, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Hydroxy-, Cyano-, Nitro-, Nitroso- oder Amino substituiert sein können, wobei Aminoreste mit zwei verschiedenen Resten ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy- und C_1 - C_3 -Alkylcarbonyl substituiert sein können.

25 Vorzugsweise steht R^{42} für einen einbindigen Rest ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff-, Phenyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl- und C_1 - C_5 -Alkoxy, wobei die C_1 - C_{12} -Alkyl und C_1 - C_5 -Alkoxy gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein kann.

30 Vorzugsweise steht R^{43} für einen zweibindigen Rest ortho- oder para-Phenylen-, C_1 - C_{12} -Alkylen- oder C_1 - C_5 -Alkylendioxy, wobei die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl- und C_1 - C_5 -Alkoxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{46} ein- oder mehrfach substituiert sein können.

Vorzugsweise bedeutet R^{46} einen Carboxyrest, Ester oder Salze davon, einen Carbamoyl-, Phenyl- oder C_1 - C_3 -Alkoxyrest.

Beispiele für Verbindungen, die als Mediatoren eingesetzt werden können, sind:

5

N-Hydroxyacetanilid,

N-Hydroxypivaloylanilid,

N-Hydroxyacrylanilid,

N-Hydroxybenzoylanilid,

10

N-Hydroxy-methylsulfonylanilid,

N-Hydroxy-N-phenylmethylcarbammat,

N-Hydroxy-3-oxobutyrylanilid,

N-Hydroxy-4-cyanoacetanilid, N-Hydroxy-4-methoxyacetanilid,

N-Hydroxyphenacetin,

15

N-Hydroxy-2,3-dimethylacetanilid,

N-Hydroxy-2-methylacetanilid,

N-Hydroxy-4-methylacetanilid,

1-Hydroxy-3,4-dihydrochinolin-(1H)-2-on,

N,N'-Dihydroxy-N,N'-diacetyl-1,3-phenylendiamin,

20

N,N'-Dihydroxy-bernsteinsäuredianilid,

N,N'-Dihydroxy-maleinsäuredianilid,

N,N'-Dihydroxy-oxalsäuredianilid,

N,N'-Dihydroxy-phosphorsäuredianilid,

N-Acetoxyacetanilid,

25

N-Hydroxymethyloxalylanilid,

N-Hydroxymaleinsäuremonoanilid.

Als Mediatoren sind bevorzugt

30

N-Hydroxyacetanilid,

N-Hydroxyformanilid,

N-Hydroxy-N-phenyl-methylcarbammat,

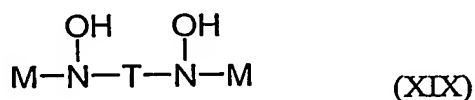
N-Hydroxy-2-methylacetanilid,

N-Hydroxy-4-methylacetanilid,
1-Hydroxy-3,4-dihydrochinolin-(1H)-2-on sowie
N-Acetoxyacetanilid.

- 5 Der Mediator kann ferner ausgewählt sein aus der Gruppe der
N-Alkyl-N-Hydroxy-Amide.

Bevorzugt werden dabei als Mediatoren Verbindungen der allgemeinen Formel
(XVIII) oder (XIX)

10



- 15 sowie deren Salze, Ether oder Ester eingesetzt, wobei

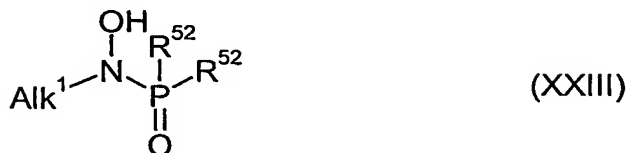
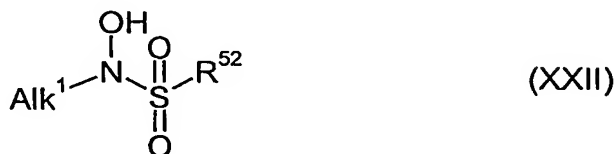
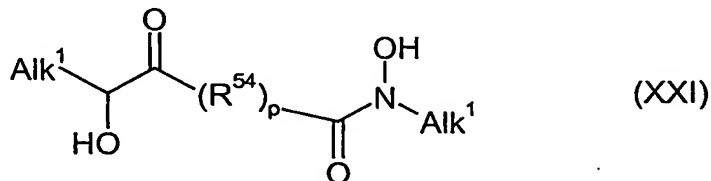
M gleich oder verschieden ist und einen einbindigen linearen oder verzweigten,
cyclischen oder polycyclischen, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₄-Alkylrest
bedeutet und wobei dieser Alkylrest durch einen oder mehrere Reste R⁴⁸ substituiert
sein kann, wobei R⁴⁸ gleich oder verschieden sind und Hydroxy-, Mercapto-,
20 Formyl-, Carbamoyl-, Carboxy-, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze
davon, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Hydroxylamino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alk-
oxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Phospho-, Phosphono- oder Phosphonooxy sowie Ester oder
Salze davon bedeuten und wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-,
25 Hydroxylamino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach
mit einem Rest R⁴⁸ substituiert sein können und die C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-
Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können
und mit einem Rest R⁴⁸ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R⁴⁸ gleich
oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxy, Ester oder Salze
30 davon, Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Benzoyl-,

C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy- oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeutet und nicht α -ständige Methylengruppen durch Sauerstoff oder Schwefel oder einen gegebenenfalls einfach substituierten Iminorest ersetzt sein können und

5 N^{""} einen in amidischer Form vorliegenden einbindigen Säurerest von Säuren bedeutet, wobei die Säuren aliphatische, ein- oder zweikernige aromatische oder ein- oder zweikernige heteroaromatische Carbonsäuren mit 1-20 C-Atomen, Kohlensäure, Halbester der Kohlensäure oder der Carbaminsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester der Phosphorsäure oder Diester der Phosphorsäure sind
10 und

T einen in amidischer Form vorliegenden zweibindigen Säurerest von Säuren bedeutet, wobei die Säuren aliphatische, ein- oder zweikernige aromatische oder ein- oder zweikernige heteroaromatische Dicarbonsäuren mit 1-20 C-Atomen,
15 Kohlensäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure oder Monoester der Phosphorsäure sind und wobei Alkylreste der in amidischer Form vorliegenden aliphatischen Säuren N^{""} und T linear oder verzweigt, cyclisch und/oder polycyclisch, gesättigt oder ungesättigt sein können und 1 - 24 Kohlenstoffatome
20 beinhalten und unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R⁴⁷ substituiert sind und wobei ferner Aryl- und Heteroarylreste der in amidischer Form vorliegenden aromatischen oder heteroaromatischen Säuren N^{'''} und T durch einen oder mehrere Reste R⁴⁹ substituiert sein können, wobei R⁴⁹ gleich oder verschieden sind und Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxy-, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-,
25 Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Phospho-, Phosphono- oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten und wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R⁴⁸ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste
30 gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ein oder mehrfach mit dem Rest R⁴⁸ substituiert sein können.

Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Verbindungen mit den allgemeinen Formeln (XX), (XXI), (XXII) oder (XXIII):



sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

Alk' gleich oder verschieden ist und einen einbindigen linearen oder verzweigten, cyclischen oder polycyclischen, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₁₀-Alkylrest bedeutet,

wobei dieser Alkylrest durch einen oder mehrere Reste R⁵⁰ substituiert sein kann, wobei R⁵⁰ gleich oder verschieden sind und Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Carboxy-, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Hydroxylamino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkoxy- oder C₁-C₅-Carbonyl bedeuten und wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Hydroxylamino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁵¹ substituiert sein können und die C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste gesättigt oder

ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein und mit einem Rest R^{51} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei

5 R^{51} gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Benzoyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy- oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeutet und nicht α -ständige Methylengruppen durch Sauerstoff oder Schwefel oder einen gegebenenfalls einfach substituierten Iminorest ersetzt sein können und wobei

10 R^{52} gleiche oder verschiedene einbindige Reste Wasserstoff, Phenyl, Pyridyl, Furyl, Pyrrolyl, Thienyl, Aryl C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy oder C_1 - C_{10} -Carbonyl bedeutet, wobei die Phenyl-, Pyridyl-, Furyl-, Pyrrolyl- und Thienylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{53} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy- und
15 C_1 - C_{10} -Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R^{53} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

20 R^{53} gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C_1 - C_5 -Alkyl- oder C_1 - C_5 -Alkoxy bedeutet und

25 R^{54} zweibindige Reste Phenylen, Pyridylen, Thienylen, Furylen, Pyrrolylen, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkylen, C_1 - C_5 -Alkylendioxy bedeutet, wobei der Phenylen-, Pyridylen-, Thienylen-, Furylen- oder Pyrrolylenrest unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{53} substituiert sein kann und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R^{53} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei p 0 oder 1 bedeutet.

30

Als Mediatoren ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen mit der allgemeinen Formel (XX), (XXI), (XXII) und (XXIII), bei denen

Alk¹ gleich oder verschieden ist und einen einbindigen, linearen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₁₀-Alkylrest bedeutet, wobei dieser Alkylrest durch einen oder mehrere Reste R⁵⁰ substituiert sein kann, die gleich oder verschieden sind und Hydroxy-, Carbamoyl-, Carboxy-, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkoxy- oder C₁-C₅-Carbonyl bedeuten und wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁵¹ substituiert sein können und die C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R⁵¹ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R⁵¹ gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Benzoyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy- oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeutet und

wobei R⁵² gleiche oder verschiedene einbindige Reste Wasserstoff, Phenyl, Furyl, Aryl-C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy oder C₁-C₁₀-Carbonyl bedeutet, wobei die Phenyl- und Furylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁵³ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy- und C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁵³ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R⁵³ gleich oder verschieden ist und Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl- oder C₁-C₅-Alkoxy bedeutet und

R⁵⁴ einen zweibindigen Rest Phenylen, Furylen, C₁-C₁₂-Alkylen und C₁-C₅-Alkylendioxy bedeutet, wobei der Phenylen- und Furylenrest unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁵³ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁵³ ein- oder mehrfach substituiert sein können,

wobei p 0 oder 1 bedeutet.

Beispiele für Verbindungen, die als Mediatoren eingesetzt werden können, sind

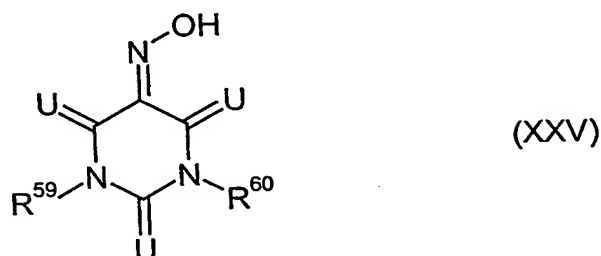
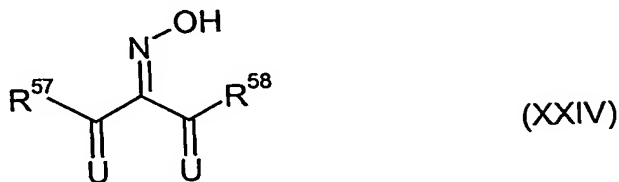
- 5 N-Hydroxy-N-methyl-benzoesäureamid,
N-Hydroxy-N-methyl-benzolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-methyl-p-toluol-sulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-methyl-furan-2-carbonsäureamid,
N-Hydroxy-N-methyl-thiophen-2-carbonsäureamid,
10 N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-phthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-isophthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-terephthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-furan-3,4-dicarbonssäurediamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-benzoesäureamid,
15 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-benzolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-p-toluolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-furan-2-carbonsäureamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-thiophen-2-carbonsäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-phthalsäurediamid,
20 N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-isophthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butylterephthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-furan-3,4-dicarbonssäurediamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-benzoesäureamid,
25 N-Hydroxy-N-cyclohexylbenzolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-p-toluolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-furan-2-carbonsäureamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-thiophen-2-carbonsäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-phthalsäurediamid,
30 N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-isophthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-terephthalsäurediamid,

- N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-furan-3,4-dicarbonssäurediamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-benzoesäureamid,
N-Hydroxy-N-isopropylbenzol-sulfonsäureamid,
5 N-Hydroxy-N-isopropyl-p-toluolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-furan-2-carbonsäureamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-thiophen-2-carbonsäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-phthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-isophthalsäurediamid,
10 N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-terephthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-furan-3,4-dicarbonssäurediamid,
N-Hydroxy-N-methyl-acetamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-acetamid,
15 N-Hydroxy-N-isopropyl-acetamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-acetamid,
N-Hydroxy-N-methyl-pivalinsäureamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-pivalinsäureamid,
N-Hydroxy-N-methyl-acrylamid,
20 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-acrylamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-acrylamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-acrylamid,
N-Hydroxy-N-methyl-methansulfonamid,
N-Hydroxy-N-isopropylmethansulfonamid,
25 N-Hydroxy-N-isopropyl-methylcarbamid,
N-Hydroxy-N-methyl-3-oxo-buttersäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dibenzoyl-ethylendiamin,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethylbernsteinsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-maleinsäurediamid,
30 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-maleinsäuremonoamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-oxalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-phosphorsäurediamid.

Als Mediatoren werden bevorzugt Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe

- 5 N-Hydroxy-N-methyl-benzoesäureamid,
N-Hydroxy-N-methylbenzolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-methyl-p-toluolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-methylfuran-2-carbonsäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-phthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-terephthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethylbenzol-1,3-disulfonsäurediamid,
10 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-benzoesäureamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-benzolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-p-toluolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-furan-2-carbonsäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-terephthalsäurediamid,
15 N-Hydroxy-N-isopropyl-benzoesäureamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-p-toluolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-furan-2-carbonsäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-terephthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,
20 N-Hydroxy-N-methyl-acetamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-acetamid,
N-Hydroxy-N-isopropylacetamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-acetamid,
N-Hydroxy-N-methyl-pivalinsäureamid,
25 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-acrylamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-acrylamid,
N-Hydroxy-N-methyl-3-oxo-buttersäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dibenzoyl-ethylendiamin,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-maleinsäurediamid,
30 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-maleinsäuremonoamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-oxalsäurediamid.

Der Mediator kann ferner ausgewählt sein aus der Gruppe der Oxime der allgemeinen Formel (XXIV) oder (XXV)



sowie deren Salze, Ether, oder Ester, wobei

U gleich oder verschieden ist und Sauerstoff, Schwefel oder NR^{55} bedeutet, wobei

- 10 R^{55} Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carbamoyl, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeutet,

- 15 wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{56} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{10} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl- und Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{56} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei

- 20 R^{56} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl-, C_1 - C_5 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy bedeutet und

die Reste R^{57} und R^{58} gleich oder verschieden sind und Halogen oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten, oder die für R^{55} genannten Bedeutungen haben, oder zu einem Ring $[-CR^{61}R^{62}]_n$ mit n gleich 2, 3 oder 4 verknüpft sind und

5 R^{59} und R^{60} die für R^{55} genannten Bedeutungen haben und

R^{61} und R^{62} gleich oder verschieden sind und Halogen oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten, oder die für R^{55} genannten Bedeutungen haben.

10 Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Verbindungen mit der allgemeinen Formel (XXIV), bei denen U Sauerstoff oder Schwefel bedeutet und die übrigen Reste die vorstehend genannten Bedeutungen haben. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist 2-Hydroxyiminomalonsäuredimethylester.

15 Als Mediatoren weiterhin besonders bevorzugt sind **Isonitrosoderivate von cyclischen Ureiden** der allgemeinen Formel (XXV). Beispiele für solche Verbindungen sind 1-Methylviolursäure, 1,3-Dimethylviolursäure, Thioviolursäure, Alloxan-4,5-dioxim.

20 Als Mediator insbesondere bevorzugt ist Alloxan-5-oxim Hydrat (Violursäure) und/oder dessen Ester, Ether oder Salze.

25 Der Mediator kann ferner ausgewählt sein aus der Gruppe vicinal nitrososubstituierter aromatischer Alkohole der allgemeinen Formeln (XXVI) oder (XXVII)



sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

5 R^{63} , R^{64} , R^{65} und R^{66} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carbamoyl oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Cyano, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{67} substituiert sein können
10 und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{67} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei

15 R^{67} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo sowie Salze oder Ester davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy bedeutet oder die Reste R^{63} , R^{64} , R^{65} und R^{66} paarweise zu einem Ring $[-CR^{68}R^{69}-]_m$ verknüpft sind, wobei m ganzzahlig ist und einen Wert von 1 bis 4 bedeutet, oder zu einem Ring
20 $[-CR^{70}=CR^{71}-]_n$ verknüpft sind, wobei n ganzzahlig ist und einen Wert von 1 bis 3 bedeutet, und

R^{68} , R^{69} , R^{70} und R^{71} gleich oder verschieden sind und die für R^{63} bis R^{66} genannten Bedeutungen haben.

25

Unter aromatischen Alkoholen sind vorzugsweise Phenole oder höherkondensierte Derivate des Phenols zu verstehen.

30

Als Mediatoren bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XXVI) oder (XXVII), deren Synthese sich auf die Nitrosierung substituierter Phenole zurückführen läßt.

Beispiele für solche Verbindungen sind:

- 5 2-Nitrosophenol,
3-Methyl-6-nitrosophenol,
2-Methyl-6-nitrosophenol,
4-Methyl-6-nitrosophenol,
3-Ethyl-6-nitrosophenol,
2-Ethyl-6-nitrosophenol,
4-Ethyl-6-nitrosophenol,
4-Isopropyl-6-nitrosophenol,
10 4-tert.butyl-6-nitrosophenol,
2-Phenyl-6-nitrosophenol,
2-Benzyl-6-nitrosophenol,
4-Benzyl-6-nitrosophenol,
2-Hydroxy-3-nitrosobenzylalkohol,
15 2-Hydroxy-3-nitrosobenzoessäure,
4-Hydroxy-3-nitrosobenzoessäure,
2-Methoxy-6-nitrosophenol,
3,4-Dimethyl-6-nitrosophenol,
2,4-Dimethyl-6-nitrosophenol,
20 3,5-Dimethyl-6-nitrosophenol,
2,5-Dimethyl-6-nitrosophenol,
2-Nitrosoresorcin,
4-Nitrosoresorcin,
2-Nitrosoresorcin,
25 2-Nitrosophloroglucin
4-Nitrosopyrogallol,
4-Nitroso-3-hydroxyanilin,
4-Nitro-2-nitrosophenol.

- 30 Als Mediatoren weiterhin bevorzugt sind o-Nitrosoderivate höher kondensierter aromatischer Alkohole.

Beispiele für solche Verbindungen sind:

2-Nitroso-1-naphthol,
 1-Methyl-3-nitroso-2-naphthol,
 9-Hydroxy-10-nitroso-phenanthren.

5

Als Mediatoren besonders bevorzugt sind:

1-Nitroso-2-naphthol,
 1-Nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonsäure,
 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonsäure,
 2,4-Dinitroso-1,3-dihydroxybenzol

10

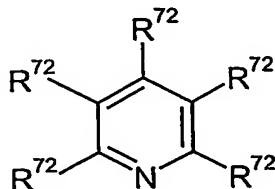
sowie Ester, Ether oder Salze der genannten Verbindungen.

15

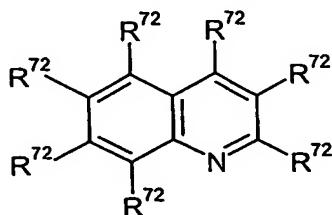
Der Mediator kann ferner ausgewählt sein aus der Gruppe Hydroxypyridine, Aminopyridine, Hydroxychinoline, Aminochinoline, Hydroxyisochinoline, Aminoisochinoline, mit zu den Hydroxy- oder Aminogruppen ortho- oder para-ständigen Nitroso- oder Mercaptosubstituenten, Tautomere der genannten Verbindungen sowie deren Salze, Ether und Ester.

20

Bevorzugt sind als Mediatoren Verbindungen der allgemeinen Formel (XXVIII), (XXIX) oder (XXX)

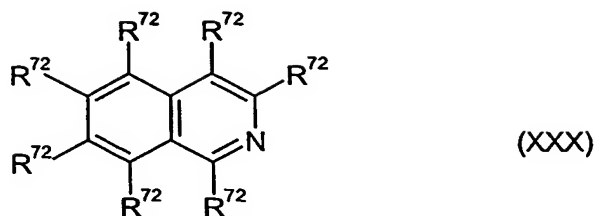


(XXVIII)



(XXIX)

25



sowie Tautomere, Salze, Ether oder Ester der genannten Verbindungen, wobei in den Formeln (XXVIII), (XXIX) und (XXX) zwei zueinander ortho- oder para-ständige

5 Reste R^{72} einen Hydroxy- und Nitroso- oder einen Hydroxy- und Mercapto- oder einen Nitroso- und Amino- Rest bedeuten und die übrigen Reste R^{72} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Mercapto, Formyl, Cyano, Carbamoyl oder Carboxy sowie Ester und Salze davon, Sulfo, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl,

10 C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester und Salze davon bedeuten und wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{73} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkylreste

15 gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{73} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{73} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeutet und je zwei Reste R^{72} oder zwei

20 Reste R^{73} oder R^{72} und R^{73} paarweise über eine Brücke $[-CR^{74}R^{75}-]_m$ mit m gleich 1, 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und R^{74} und R^{75} gleich oder verschieden sind und Carboxy, Ester oder Salze davon, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeuten und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $[-CR^{74}R^{75}-]$ durch Sauerstoff oder Schwefel oder einen ggf. mit C_1 - C_5 -Alkyl

25 substituierten Imino- und zwei benachbarte Gruppen $[-CR^{74}R^{75}-]$ durch eine Gruppe $[-CR^{74}=R^{75}-]$ ersetzt sein können.

Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XXVIII) oder (XXIX) sowie deren Tautomere, Salze, Ether oder Ester, wobei in den

Formeln (XXVIII) und (XXIX) besonders bevorzugt zwei zueinander ortho- ständige Reste R^{72} einen Hydroxy- und einen Nitroso- oder einen Hydroxy- und einen Mercapto- oder einen Nitroso- und einen Amino- Rest bedeuten und die übrigen Reste R^{72} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Formyl, Carbamoyl oder Carboxy sowie Ester und Salze davon, Sulfo, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_5 -Carbonyl, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester und Salze davon bedeuten, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{73} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_5 -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{73} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{73} die bereits genannten Bedeutungen hat und je zwei Reste R^{73} paarweise über eine Brücke $[-CR^{74}R^{75}-]_m$ mit m gleich 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und R^{74} und R^{75} die bereits genannten Bedeutungen haben und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppe $[-CR^{74}R^{75}-]$ durch O oder einen ggf. mit C_1 - C_5 -Alkyl- substituierten Iminorest ersetzt sein können.

Beispiele für Verbindungen, die als Mediatoren eingesetzt werden können, sind

2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
2,3-Dihydroxy-4-nitrosopyridin,
2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin-4-carbonsäure,
2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
3-Hydroxy-2-mercaptopyridin,
2-Hydroxy-3-mercaptopyridin,
2,6-Diamino-3-nitrosopyridin,
2,6-Diamino-3-nitroso-pyridin-4-carbonsäure,
2-Hydroxy-3-nitrosopyridin,
3-Hydroxy-2-nitrosopyridin,
2-Mercapto-3-nitrosopyridin,
3-Mercapto-2-nitrosopyridin,

2-Amino-3-nitrosopyridin,
3-Amino-2-nitrosopyridin,
2,4-Dihydroxy-3-nitrosochinolin,
8-Hydroxy-5-nitrosoisochinolin,
5 2,3-Dihydroxy-4-nitrosochinolin,
3-Hydroxy-4-nitrosoisochinolin,
4-Hydroxy-3-nitrosoisochinolin,
8-Hydroxy-5-nitrosoisochinolin

10 sowie Tautomere dieser Verbindungen.

Als Mediatoren sind bevorzugt

2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
15 2,6-Diamino-3-nitrosopyridin,
2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin-4-carbonsäure,
2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
2-Hydroxy-3-mercaptopyridin,
2-Mercapto-3-pyridinol,
20 2,4-Dihydroxy-3-nitrosochinolin,
8-Hydroxy-5-nitrosochinolin,
2,3-Dihydroxy-4-nitrosochinolin

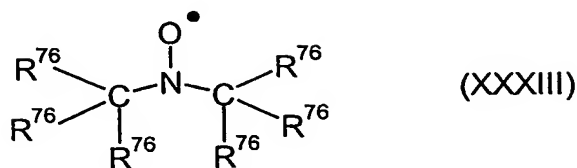
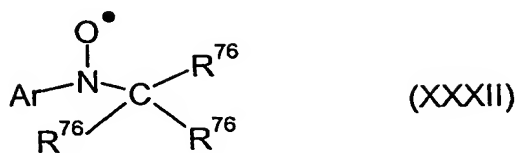
sowie Tautomere dieser Verbindungen.

25

Der Mediator kann ferner ausgewählt sein aus der Gruppe **stabiler Nitroxyl-Radikale** (Nitroxide), d.h. diese freien Radikale können in reiner Form erhalten, charakterisiert und aufbewahrt werden.

30

Bevorzugt werden dabei als Mediatoren Verbindungen der allgemeinen Formel (XXXI), (XXXII) oder (XXXIII) eingesetzt,



wobei

Ar einen einbindigen homo- oder heteroaromatischen ein- oder zweikernigen Rest bedeutet und wobei dieser aromatische Rest durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R^{77} substituiert sein kann, wobei R^{77} Halogen, Formyl, Cyano, Carbamoyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salz davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Carbonyl- C_1 - C_6 -Alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeutet und

wobei die Phenyl-, Carbamoyl- und Sulfamoylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{78} substituiert sein können, der Aminorest ein- oder zweifach mit R^{78} substituiert sein kann und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{78} ein- oder mehrfach substituiert sein können,

wobei R^{78} ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano, Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl,

Sulfo, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeutet und

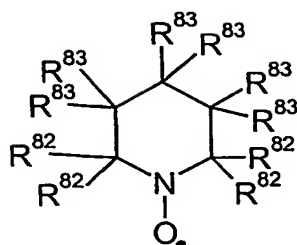
5 R⁷⁶ gleich oder verschieden ist und Halogen, Hydroxy, Mercapto, Formyl, Cyano, Carbamoyl, Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-10-Carbonyl, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeutet und

10 R⁷⁶ im Fall bicyclischer stabiler Nitroxylradikale (Struktur XXXIII) auch Wasserstoff bedeuten kann und

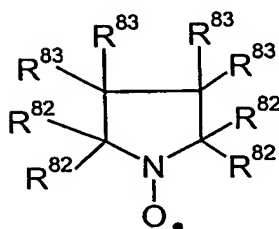
wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁷⁹ substituiert sein können
15 und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁷⁹ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R⁷⁹ gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro,
20 Nitroso, Amino, Phenyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeutet und je zwei Reste R⁷⁸ oder R⁷⁹ paarweise über eine Brücke [-CR⁸⁰R⁸¹-]_m mit m gleich 0,1,2,3 oder 4 verknüpft sein können und

R⁸⁰ und R⁸¹ gleich oder verschieden sind und Halogen, Carboxy sowie Ester oder
25 Salze davon, Carbamoyl, Sulfamoyl, Phenyl, Benzoyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeuten und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen [-CR⁸⁰R⁸¹-] durch Sauerstoff oder Schwefel oder einen gegebenenfalls mit C₁-C₅-alkylsubstituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen [-CR⁸⁰R⁸¹-] durch eine Gruppe [-CR⁸⁰=CR⁸¹-], [-CR⁸⁰=N-] oder [-CR⁸⁰=N(O)-] ersetzt sein
30 können.

Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Nitroxyl-Radikale der allgemeinen Formeln (XXXIV) und (XXXV),



(XXXIV)



(XXXV)

5

wobei

10

R^{82} gleich oder verschieden ist und Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl oder Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl bedeutet, wobei die Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{84} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl- und Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{84} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{84} ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Benzoyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeutet und

15

20

R^{83} gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Formyl, Cyano, Carbamoyl, Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Sulfo sowie Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeutet, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder

25

mehrfach mit einem Rest R^{78} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl und Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{78} ein- oder mehrfach substituiert sein können und eine $[-CR^{83}R^{83}-]$ -Gruppe durch Sauerstoff, einen gegebenenfalls mit C_1 - C_5 -Alkyl-substituierten Iminorest, einen (Hydroxy)iminorest, eine Carbonylfunktion oder eine gegebenenfalls mit R^{78} mono- oder disubstituierte Vinylidenfunktion ersetzt sein kann und zwei benachbarte Gruppen $[-CR^{83}R^{83}-]$ durch eine Gruppe $[-CR^{83}-CR^{83}-]$ oder $[-CR^{83}=N-]$ oder $[-CR^{83}=N(O)-]$ ersetzt sein können.

10

Beispiele für Verbindungen, die als Mediatoren eingesetzt werden können, sind

- 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),
4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
15 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Acetamido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-(Ethoxyfluorophosphinyloxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl
4-(Isothiocyanato)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Maleimido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
20 4-(4-Nitrobenzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-(Phosphonooxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Cyano-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl,
4-Phenyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-oxid-1-oxyl,
25 4-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-oxid-1-oxyl,
4-Phenacyliden-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-1-oxyl,
3-(Aminomethyl)-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,
3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,
3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,
30 3-Cyano-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,
3-Maleimido-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl und
3-(4-Nitrophenoxycarbonyl)-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl.

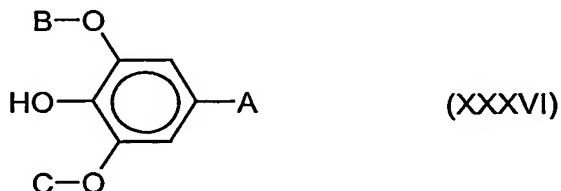
Als Mediatoren werden bevorzugt

- 5 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),
 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Acetamido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-(Isothiocyanato)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Maleimido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-(4-Nitrobenzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 10 4-(Phosphonooxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Cyano-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl,
 4-Phenyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-o)-1-oxyl,
 4-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-o)-1-oxyl und
 15 4-Phenacyliden-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-1-oxyl.

Als Mediatoren insbesondere bevorzugt sind

- 20 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO) und
 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl.

Als Mediatoren können auch Verbindungen der allgemeinen Formel (XXXVI)
 Anwendung finden:



25 wobei

- A eine Gruppe $-D$, $-\text{CH}=\text{CH}-D$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-D$, $-\text{CH}=\text{N}-D$, oder $-\text{N}=\text{CH}-D$ darstellt, wobei D eine Gruppe $-\text{CO}-E$, $-\text{SO}_2-E$, $-\text{N}-\text{XY}$ oder $-\text{N}^+-\text{XYZ}$ bedeutet, worin E entweder Wasserstoff, Hydroxy, einen Rest $-\text{R}$ oder $-\text{OR}$ bedeutet und X, Y und Z gleich oder verschieden sind und
 30 Wasserstoff oder einen Rest $-\text{R}$, wobei R ein C_1 - C_{16} -Alkyl-, vorzugsweise ein

C₁-C₈-Alkylrest ist, und Alkyl jeweils gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt und gegebenenfalls durch eine Carboxy-, Sulfo- oder Aminogruppe substituiert ist; und

5 B und C gleich oder verschieden sind und eine Gruppe C_mH_{2m+1} mit $1 \leq m \leq 5$ darstellen.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform steht in der allgemeinen Formel (XXXVI) A für eine Gruppe -CO-E, worin E Wasserstoff, Hydroxy, ein Rest -R oder -OR ist, worin R ein C₁-C₁₆-Alkyl-, vorzugsweise ein C₁-C₈-Alkylrest ist, und Alkyl jeweils gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt und gegebenenfalls substituiert durch eine Carboxy-, Sulfo- oder Aminogruppe ist und B und C gleich oder verschieden sind und eine Gruppe C_mH_{2m+1} mit $1 \leq m \leq 5$ darstellen.

15 In der allgemeinen Formel (XXXVI) kann sich A auch in meta-Stellung zur Hydroxygruppe befinden, anstelle der Anordnung in der para-Position, wie in Formel (XXXVI) aufgeführt.

20 Besonders bevorzugt sind Mediatoren der allgemeinen Formel (XXXVI), bei denen es sich um Acetosyringon (3,5-Dimethoxy-4-hydroxyacetophenon), Methylsyringat, Ethylsyringat, Propylsyringat, Butylsyringat, Hexylsyringat oder Octylsyringat handelt.

Zusammengefasst sind die folgenden Mediatoren besonders bevorzugt:

25 3-Amino-N-hydroxyphthalimid,
4-Amino-N-hydroxyphthalimid,
N-Hydroxyphthalimid,
3-Hydroxy-N-hydroxyphthalimid,
3-Methoxy-N-hydroxyphthalimid,
30 3,4-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,
4,5-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,
3,6-Dihydroxy-N-hydroxyphthalimid,
3,6-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,

- 3-Methyl-N-hydroxyphthalimid,
4-Methyl-N-hydroxyphthalimid,
3,4-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,
3,5-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,
5 3,6-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,
3-Isopropyl-6-methyl-N-hydroxyphthalimid,
3-Nitro-N-hydroxyphthalimid,
4-Nitro-N-hydroxyphthalimid,
1-Hydroxybenzotriazol und dessen Salze
10 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure und deren Salze
15 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure und deren Salze
Violursäure,
N-Hydroxyacetanilid,
20 3-Nitrosochinolin-2,4-diol,
2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
2,4-Dinitroso-1,3-dihydroxybenzol,
2-Nitroso-1-naphthol-3-sulfonsäure,
25 1-Nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonsäure und
Methylsyringat.

Ganz besonders bevorzugte Mediatoren sind:

- 30 N-Hydroxyphthalimid,
1-Hydroxybenzotriazol,
1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure und deren Salze
Methylsyringat

Violursäure,
N-Hydroxyacetanilid,
Nitrosonaphthole,
Nitrosopyridinole sowie deren oben angeführte Derivate.

5

Der makrocyclische Metallkomplex wird im erfindungsgemäßen Oxidationssystem mit einer Menge im Bereich von 0,01 μM bis 1000 μM eingesetzt. Bevorzugt ist eine Menge im Bereich von 0,1 μM bis 100 μM .

10

Das Oxidationsmittel wird im erfindungsgemäßen Oxidationssystem mit einer Menge im Bereich von 0,01 - 1000 mM eingesetzt. Bevorzugt ist eine Menge im der Bereich von 0,1 - 100 ppm.

15

Die oxidationsverstärkende Verbindung wird im erfindungsgemäßen Oxidationssystem mit einer Menge im Bereich von 0,1 μM - 50 mM eingesetzt. Bevorzugt ist der Bereich von 1 μM - 1 mM. Besonders bevorzugt ist der Bereich von 10 μM - 0,5 mM.

20

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Oxidation von oxidierbaren Substanzen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die oxidierbare Substanz mit einem speziellen Oxidationssystem in Kontakt bringt, wobei das spezielle Oxidationssystem einen makrocyclischen Metallkomplex, ein Oxidationsmittel und eine oxidationsverstärkende Verbindung wie zuvor definiert enthält.

25

Einsatz findet das erfindungsgemäße Oxidationssystem beispielsweise bei folgenden Oxidationsreaktionen:

30

- zur Entfernung von farbigen Verunreinigungen aus industriellem Abwasser, bevorzugt aus Abwasser der papier- oder textilverarbeitenden Industrie,
- zur Aufhellung farbiger Verunreinigungen auf festen Materialien, bevorzugt auf Textilien, Papier oder Leder,
- zur Entfärbung von Farbstoffen, die sich nach einer Färbung in nicht-gebundener Form überschüssig auf textilen Materialien befinden,

- beim Waschen von unterschiedlich gefärbten Textilien, um eine unerwünschte gegenseitige Farbübertragung während des Waschprozesses zu verhindern.

5 Gegenstand der Erfindung ist somit ferner ein Verfahren zur Entfernung überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs von textilen Materialien nach einer Färbung, bevorzugt einer Reaktivfärbung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das gefärbte textile Material in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem erfindungsgemäßen Oxidationssystem in Kontakt gebracht wird.

10

Vorteilhafterweise gelingt es bei diesem Verfahren, den überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoff von dem Textil zu entfernen, ohne dass jedoch eine Entfärbung des gefärbten Textils selber eintritt.

15

Die Farbgebung des textilen Materials kann über eine Färbung oder ein Bedrucken erfolgen und wird im folgenden zusammengefasst als „Färben“ oder „Färbung“ bezeichnet.

20

Bevorzugt wird das gefärbte textile Material in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem erfindungsgemäßen Oxidationssystem in Kontakt gebracht, indem man mindestens einer der Spülflotten entweder

25

- 1) die drei Komponenten des Oxidationssystems einzeln in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder aber einzeln und gleichzeitig zusetzt oder
- 2) zunächst die beiden Komponenten des makrocyclischen Metallkomplexes und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung zusetzt und anschließend das Oxidationsmittel oder
- 3) zunächst die beiden Komponenten des Oxidationsmittels und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung zusetzt und anschließend den makrocyclischen Metallkomplex.

30

Gemäß der oben genannten Variante 1 werden mindestens einer der Spülflotten, bevorzugt einer Spülflotte, alle drei Komponenten des Oxidationssystems einzeln in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder aber einzeln und gleichzeitig zugesetzt.

5 Bei der oben genannten Variante 2 werden mindestens einer der Spülflotten, bevorzugt einer Spülflotte, zunächst die beiden Komponenten des makrocyclischem Metallkomplexes und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung zugesetzt und anschließend das Oxidationsmittel.

10

Bei dieser Variante 2 wird nach dem Zusatz der beiden Komponenten des makrocyclischem Metallkomplexes und der oxidationsverstärkenden Verbindung vorteilhafterweise für eine gute Durchmischung des Systems gesorgt. Anschließend wird durch Zusatz des Oxidationsmittels die oxidative Entfärbung gestartet. Nach
15 Abschluss der Entfärbung wird die Spülflotte abgelassen und das Textil gegebenenfalls ein weiteres Mal mit Wasser gewaschen.

20

Gemäß der oben genannten Variante 3 werden zunächst die beiden Komponenten des Oxidationsmittels und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung zugesetzt und anschließend der makrocyclischen Metallkomplex.

25

Auch hierbei hat sich eine kurze Durchmischungsphase bewährt, bevor der makrocyclische Metallkomplex zugesetzt wird.

30

Sofern der makrocyclische Metallkomplex in den drei obengenannten Varianten einzeln zugesetzt wird, so erfolgt dies üblicherweise in Form einer wässrigen Lösung, der gegebenenfalls 0.5-40 Gew. %, bezogen auf die gesamte Lösung, eines pH-Stabilisators und eines wasserlöslichen oder zumindest teilweise wasserlöslichen Lösungsmittels zugesetzt werden können. Als geeignete wasserlösliche
Lösungsmittel sind Ethanol, Methanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Aceton, Acetonitril, Acetamid, Tetrahydrofuran,

Dioxan, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Sulfolan oder Mischungen dieser Lösungsmittel zu nennen. Geeignete pH-Stabilisatoren sind Phosphat, Citrat-, Carbonat- oder Boratpuffer, bzw. deren Mischungen.

- 5 Wird als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid benutzt, so wird dieses in Form von handelsüblichen wässrigen Lösungen mit einem Gehalt von 3-50% eingesetzt.

- 10 Sofern die oxidationsverstärkende Verbindung in den drei obengenannten Varianten einzeln zugesetzt wird, so kann sie der Spülflotte in fester Form zugefügt werden. Möglich und bevorzugt ist allerdings der Zusatz der oxidationsverstärkenden Verbindung in Form einer Dispersion oder Lösung, besonders bevorzugt in Form einer wässrigen Lösung, der gegebenenfalls 0.5-40 Gew. %, bezogen auf die gesamte Lösung, eines pH-Stabilisators und eines wasserlöslichen oder zumindest teilweise wasserlöslichen Lösungsmittels zugesetzt werden können. Als geeignete
- 15 wasserlösliche Lösungsmittel sind Ethanol, Methanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Aceton, Acetonitril, Acetamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Sulfolan oder Mischungen dieser Lösungsmittel zu nennen.
- 20 Geeignete pH-Stabilisatoren sind Phosphat, Citrat-, Carbonat- oder Boratpuffer, bzw. deren Mischungen.

- 25 Werden gemäß Variante 2 der makrocyclische Metallkomplex und die oxidationsverstärkende Verbindung in einer gemeinsamen, bevorzugt wässrigen Formulierung eingesetzt, so enthält diese wässrige Formulierung den makrocyclischen Metallkomplex in einer Konzentration von 0,01-100 mM und die oxidationsverestärkende Verbindung in einer Konzentration von 1-1000 mM.

- 30 Werden gemäß Variante 3 das Oxidationsmittel und die oxidationsverstärkende Verbindung in einer gemeinsamen, bevorzugt wässrigen Formulierung eingesetzt, so enthält diese wässrige Formulierung das Oxidationsmittel in einer Konzentration von 0.1 – 20 Gew % und die oxidationsverstärkende Verbindung in einer Konzentration von 0.1 – 20 Gew % .

Die Herstellung dieser wässrigen Formulierungen aus makrocyclischem Metallkomplex und oxidationsverstärkender Verbindung (Variante 2) bzw. aus Oxidationsmittel und oxidationsverstärkender Verbindung (Variante 3) erfolgt durch Mischen der beiden jeweiligen Komponenten des erfindungsgemäßen Oxidationssystems sowie gegebenenfalls eines oder mehrerer der nachfolgend genannten Additive in beliebiger Reihenfolge unter Einsatz von Wasser als Lösungsmittel.

Als Additive können waschaktive Substanzen, bevorzugt Tenside, Sequestriermittel, Entschäumer, Enzyme, wie Amylasen, Pektinasen, Proteasen, Peroxydase, Laccasen oder Lipasen, Wasserkonditionierungsmittel, wie Wasserenthärter, pH-Stabilisatoren, wie Phosphat, Citrat-, Carbonat- oder Boratpuffer, bzw. deren Mischungen oder Lösungsmitteln, die wasserlöslich oder zumindest teilweise wasserlöslich sind, eingesetzt werden. Geeignete wasserlösliche Lösungsmittel sind Ethanol, Methanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Aceton, Acetonitril, Acetamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Sulfolan oder Mischungen dieser Lösungsmittel.

Solche Additive werden mit 0-50 Gew.%, bevorzugt 0.01-30 Gew.%, bezogen auf die Gesamtformulierung eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Oxidationssystem in einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem Textil nach einer der drei oben genannten Varianten in Kontakt gebracht wird.

Die Behandlungszeit mit dem erfindungsgemäßen Oxidationssystem richtet sich nach Art und Menge des zu entfärbenden, überschüssigen Farbstoffes. In der Regel sind 2-60 min ausreichend. Gegebenenfalls kann während der Behandlung ein weiterer Zusatz entweder einzelner oder aller Komponenten des erfindungsgemäßen Oxidationssystems vorteilhaft sein.

Bei den gefärbten textilen Materialien handelt es sich um Baumwolle, Viskose, Zellwolle, Lyocell, Wolle, Seide, Polyester, Polyamid Polyacrylnitril und Elasthan, oder um deren Mischungen. Besonders bevorzugt handelt es sich um Baumwolle, Viskose und Lyocell oder deren Mischungen mit Polyester, Polyamid oder Elasthan.

5

Bei der Färbung kann es sich um eine Färbung mit allen marktüblichen Farbstoffen handeln. Zu nennen sind hier Reaktivfarbstoffe, Direktfarbstoffe, Substantivfarbstoffe, Säurefarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe, Dispersfarbstoffe, Küpenfarbstoffe und Schwefelfarbstoffe.

10

Bevorzugt handelt es sich um Färbungen mit wasserlöslichen Farbstoffen, besonders bevorzugt um Färbungen mit Reaktivfarbstoffen.

15

Das Verfahren zur Entfernung des überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs wird üblicherweise bei einer Temperatur von 25-95 °C, bevorzugt 40-80 °C durchgeführt. Der pH-Wert in der Spülflotte liegt im Bereich von 4-13, bevorzugt 5-12 und besonders bevorzugt 7-11.

20

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Entfernung von farbigen Verunreinigungen aus industriellem Abwasser, bevorzugt aus Abwasser der papier- oder textilverarbeitenden Industrie, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das industrielle Abwasser mit dem erfindungsgemäßen Oxidationssystem in Kontakt bringt.

25

Bevorzugt wird das industrielle Abwasser mit dem erfindungsgemäßen Oxidationssystem in Kontakt gebracht, indem man dem industriellen Abwasser entweder

30

- 1) die drei Komponenten des Oxidationssystems einzeln in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder aber einzeln und gleichzeitig zusetzt oder
- 2) zunächst die beiden Komponenten des makrocyclischen Metallkomplexes und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung zusetzt und anschließend das Oxidationsmittel oder

- 3) zunächst die beiden Komponenten des Oxidationsmittels und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung zusetzt und anschließend den makrocyclischen Metallkomplex.

5

Für die Zugabe des Oxidationssystems zum Abwasser gilt prinzipiell das gleiche wie bei den zuvor beschriebenen Varianten 1-3 des Verfahrens zur Entfernung des überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs von textilen Materialien nach einer Färbung.

10

Die Behandlungszeit des industriellen Abwassers richtet sich nach Art und Stärke der Verunreinigung. In der Regel sind 2-60 min ausreichend. Gegebenenfalls kann während der Behandlung ein weiterer Zusatz entweder einzelner oder aller Komponenten des erfindungsgemäßen Oxidationssystems hilfreich sein.

15

Das Verfahren zur Entfernung farbiger Verunreinigungen in industriellen Abwässern wird üblicherweise bei einer Temperatur von 25-95 °C, bevorzugt 40-80 °C durchgeführt. Der pH-Wert in dem Abwasser liegt im Bereich von 4-13, bevorzugt 5-12 und besonders bevorzugt 7-11.

20

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Aufhellung farbiger Verunreinigungen auf festen Materialien, bevorzugt auf Textilien, Papier oder Leder, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die festen Materialien mit dem erfindungsgemäßen Oxidationssystem in Kontakt gebracht werden.

25

Bei diesen farbigen Verunreinigungen handelt es sich um Verunreinigungen und Flecke, die nicht auf Farbstoff zurückzuführen sind, wie sie für das obengenannte Verfahren zur Entfernung von überschüssigem Farbstoff von gefärbten Textilien beschrieben wurden.

30

Bevorzugt wird das feste Material mit dem erfindungsgemäßen Oxidationssystem in Kontakt gebracht, indem man das feste Material in eine wässrige Flotte einbringt und entweder

- 1) die drei Komponenten des Oxidationssystems einzeln in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder aber einzeln und gleichzeitig zusetzt oder
- 2) zunächst die beiden Komponenten des makrocyclischen Metallkomplexes und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder
5 aber als gemeinsame Formulierung zusetzt und anschließend das Oxidationsmittel oder
- 3) zunächst die beiden Komponenten des Oxidationsmittels und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber
10 als gemeinsame Formulierung zusetzt und anschließend den makrocyclischen Metallkomplex.

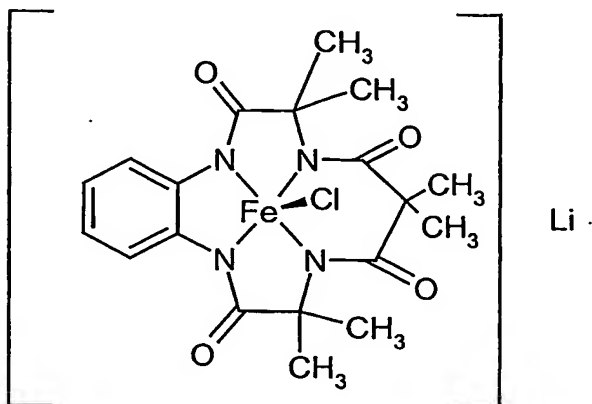
Für die Zugabe des Oxidationssystems zu der wässrigen Flotte, die das aufzuhellende Material enthält, gilt prinzipiell das gleiche wie bei den zuvor beschriebenen Varianten 1-3 des Verfahrens zur Entfernung des überschüssigen, nichtgebundenen
15 Farbstoffs von textilen Materialien nach einer Färbung.

Die Behandlungszeit des aufzuhellenden Materials in der Flotte richtet sich nach Art und Stärke der aufzuhellenden Verunreinigung. In der Regel sind 2-60 min ausreichend. Gegebenenfalls kann während der Behandlung ein weiterer Zusatz
20 entweder einzelner oder aller Komponenten des erfindungsgemäßen Oxidationssystems hilfreich sein.

Das Verfahren zur Aufhellung farbiger Verunreinigungen auf festen Materialien wird üblicherweise bei einer Temperatur von 25-95 °C, bevorzugt 40-80 °C durchgeführt.
25 Der pH-Wert in der wässrigen Flotte liegt im Bereich von 4-13, bevorzugt 5-12 und besonders bevorzugt 7-11.

Beispiele

Der in den Beispielen eingesetzte makrocyclischen Metallkomplex



5

wird nach der in den Beispielen 1-6 der WO-A-02/16330 beschriebenen Methode hergestellt. Diese Verbindung wird im Folgenden als **1b** bezeichnet.

Beispiele 1-7:

10 Die vorteilhafte Wirkung des erfindungsgemäßen Oxidationssystems wird am Beispiel der Entfärbung verschiedener Farbstoffe gezeigt. Die „Entfärbung“ wird in den Beispielen über die prozentuale Abnahme an Extinktion (=Farbigkeit) gemessen im Extinktionsmaximum angegeben. Je höher diese Prozentangabe ist, umso besser ist die Entfärbung. Zur Durchführung der Versuche legt man die wässrige Farbstofflösung vor und addiert nacheinander unter Rühren den makrocyclischen Metallkomplex, die oxidationsverstärkende Verbindung und das Oxidationsmittel.

15

Die Farbstofflösung enthält 30 mg/l Farbstoff, der pH-Wert wird durch einen Phosphat- bzw. Boratpuffer eingestellt. Die Entfärbung wird über ein Spektralphotometer verfolgt. Die verschiedenen Farbstofftypen der Remazol® und Levafix® Reihe sind Farbstoffe der DyStar GmbH Deutschland Co & KG.

20

Für das Oxidationssystem werden folgende Konzentrationen, bezogen auf die zu entfärbende Lösung eingesetzt:

25

Verbindung **1b** = 1 µM

Wasserstoffperoxid = 2 mM

Oxidationsverstärkende Verbindung = 100 µM

Beispiel 1:

5 Entfärbung von Levafix Brillantrot E-BA nach 10 min bei pH = 9.0 und 25°C

Beispiel	Komponenten im Oxidationssystem	Extinktion (%)
Vergleich	<u>1b</u> + H ₂ O ₂	30
1-1	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + HOBT	99
1-2	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + Violursäure	94
1-3	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + Methylsyngat	82

Beispiel 2:

Entfärbung von Levafix Brillantrot E-BA nach 10 min bei pH = 8.3 und 25°C

Beispiel	Komponenten im Oxidationssystem	Extinktion (%)
Vergleich	<u>1b</u> + H ₂ O ₂	43
2-1	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + HOBT	99

10 **Beispiel 3:**

Entfärbung von Remazol Brillantgelb 4GL nach 10 min bei pH = 7.0 und 25°C

Beispiel	Komponenten im Oxidationssystem	Extinktion (%)
Vergleich	<u>1b</u> + H ₂ O ₂	2
3-1	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + Violursäure	18
3-2	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + Methylsyngat	25

Beispiel 4:

Entfärbung von Remazol Brillantgelb 4GL nach 10 min bei pH = 8.3 und 25°C

Beispiel	Komponenten im Oxidationssystem	Extinktion (%)
Vergleich	<u>1b</u> + H ₂ O ₂	35
4-1	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + HOBT	63

5

Beispiel 5:

Entfärbung von Remazol Brillantgelb 4GL nach 10 min bei pH = 9.0 und 25°C

Beispiel	Komponenten im Oxidationssystem	Extinktion (%)
Vergleich	<u>1b</u> + H ₂ O ₂	37
5-1	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + HOBT	66
5-2	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + Violursäure	85
5-3	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + Methylsyringat	89

10

Beispiel 6:

Entfärbung von Remazol Brillantrot 3BS bei pH = 8.3 und 25°C nach verschiedenen Zeiten

Beispiel	Komponenten im Oxidationssystem	Extinktion in % nach t =			
		3 min	5 min	10 min	30 min
Vergleich	<u>1b</u> + H ₂ O ₂	3 %	4 %	7 %	11 %
6-1	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + HOBT	58 %	77 %	89 %	97 %

15

Beispiel 7:

Entfärbung von Remazol Brillantrot 3BS bei pH = 8.3 und 50°C nach verschiedenen Zeiten

Beispiel	Komponenten im Oxidationssystem	Extinktion in % nach t =			
		3 min	5 min	10 min	30 min
Vergleich	<u>1b</u> + H ₂ O ₂	6 %	9 %	10 %	11 %
7-1	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + HOBT	96 %	98 %	98 %	98 %

5

Beispiele 8

10 In den folgenden Beispielen wird der Einsatz des erfindungsgemäßen Oxidationssystems in einer bevorzugten Anwendung, der Entfärbung von Spülflotten im Anschluss an eine Textilfärbung in Gegenwart des gefärbten Textils beschrieben.

15 Eingesetzt wird eine abgekochte und gebleichte Baumwollwirkware, die in einem Laborfärbeapparat (z.B. Mathis Spectradye) bei einem Flottenverhältnis von 1:10 nach folgender Rezeptur gefärbt wird:

10g Baumwolle werden in einer Flotte bestehend aus

0.4 g/l RESPUMIT[®] NF

0.5 g/l PERSOFTAL[®] L und

55 g/l Natriumchlorid

20 10 Minuten bei 25°C vorbehandelt. Nach Erwärmen auf 30°C folgt die Zugabe von 4 Gew.-% LEVAFIX[®] Brillantrot E-RN, bezogen auf das zu entfärbende textile Material

in 2 Portionen nach 10 bzw. 20 Minuten. Anschließend erfolgt die Zugabe von

9.5 g/l Natriumcarbonat

25 in drei Portionen im Abstand von jeweils 5 Minuten. Nach Aufheizen auf 60°C mit 1°C/min wird abschließend 60 Minuten bei 60°C behandelt.

Direkt im Anschluss an die Färbung wird die gefärbte Baumwollwirkware in einem Flottenverhältnis von 1:10 auf folgende Weise gespült:

- (1) Ablassen der Färbeflotte
- (2) Zugabe von Frischwasser, 10 Minuten bei 60°C spülen, Ablassen der Flotte
- (3) Zugabe von Frischwasser, 10 Minuten bei 95°C spülen, Ablassen der Flotte
- (4) Zugabe von Frischwasser, 10 Minuten bei 90°C spülen, Ablassen der Flotte
- (5) Zugabe von Frischwasser zusammen mit
 - 1 μ M Verbindung 1b und
 - 130 μ M 1-Hydroxybenzotriazol (HOBT)
 Behandlung für 5 Minuten bei 60°C, Zugabe von
 - 4.4 mM Wasserstoffperoxid
 Behandlung für 10 Minuten bei 60°C, Ablassen der Flotte.
- (6) Zugabe von Frischwasser, 10 Minuten bei 40°C spülen, Ablassen der Flotte und
- (7) Schleuderung der Baumwollwirkware und Trocknung.

In einem Vergleichsversuch wird der 5. Spülschritt ohne Zusatz von HOBT durchgeführt. Ansonsten erfolgen alle Schritte in gleicher Weise.

Die folgende Tabelle zeigt die Farbigkeit der einzelnen Spülflotten (bestimmt als Extinktion E bei 550 nm; je geringer die Extinktion desto geringer die Farbigkeit):

E bei 550 nm	Erfindungsgemäßes Verfahren	Vergleichsversuch - ohne HOBT -
1. Spülschritt	ca. 13	ca. 13
2. Spülschritt	ca. 9.5	ca. 9.5
3. Spülschritt	ca. 3.8	ca. 3.8
4. Spülschritt	0.18	1.23
5. Spülschritt	0.02	0.29

Man erkennt deutlich die wesentlich bessere Entfärbung der Spülflotte in Bad 4 in Gegenwart von HOBT und die damit einhergehende geringere Farbigkeit der letzten Spülflotte für das erfindungsgemäße Verfahren.

Zur Beurteilung des Auswascheffektes wird die Wasserechtheit der Färbung nach DIN 54006 (Wasserechtheit von Färbungen, schwere Beanspruchung) bestimmt. Als Begleitgewebe dient Baumwolle. Die Beurteilung läuft von Note 1 bis 5, wobei 5 die beste Echtheit bedeutet.

5

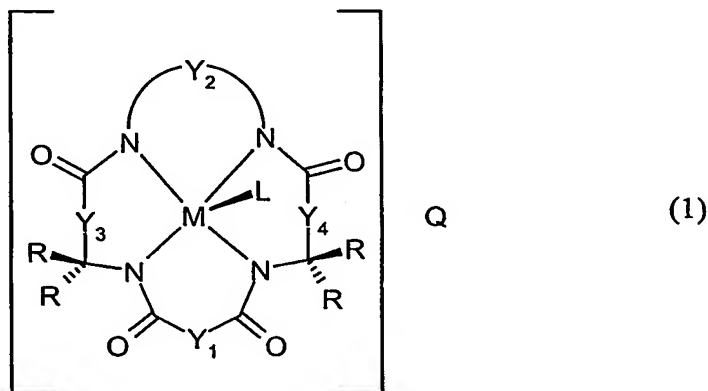
	Erfindungsgemäßes Verfahren	Vergleichsversuch ohne HOBT
Note	3-4	2-3

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert demnach eine deutlich, um eine Note verbesserte Wasserechtheit.

Patentansprüche:

1. Oxidationssystem enthaltend die drei Komponenten

1) einen makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (I)



worin

Y_1 , Y_3 und Y_4 unabhängig voneinander eine Einfachbindung oder ein Brückenglied darstellen, welches 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatome in der Brücke enthält,

Y_2 ein Brückenglied mit mindestens 1 Kohlenstoffatom in der Brücke darstellt,

R unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy, Phenoxy, CH_2CF_3 oder CF_3 bedeuten oder zwei Reste R , die an dasselbe Kohlenstoff-Atom gebunden sind, zusammen einen substituierten oder unsubstituierten Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, wobei das Kohlenstoff-Atom, an das die beiden Reste R gebunden sind, jeweils Teil des Benzol-, Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylrings ist,

M ein Übergangsmetall in den Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI oder aus den Gruppen 6, 7, 8, 9, 10 und 11 des Periodensystems der Elemente ist,

Q ein Gegenion ist, das die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht

L ein weiterer Ligand ist.

- 2) ein Oxidationsmittel und
- 3) eine oxidationsverstärkende Verbindung.

5 2. Oxidationssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (1)

Y₁, Y₃ und Y₄ unabhängig voneinander für eine (-CH₂-)_x Gruppe, wobei x gleich 1, 2 oder 3 ist und ein oder mehrere H Atome in der (-CH₂-)_x Gruppe durch einen Rest Rⁱ substituiert sein können, wobei Rⁱ für Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy oder Phenoxy steht, oder zwei Reste Rⁱ, die an zwei benachbarte C-Atome der (-CH₂-)_x Gruppe gebunden sind, zusammen einen Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann

10

15

3. Oxidationssystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (1)

Y₂ für ein Brückenglied mit 1,2 oder 3 Kohlenstoffatomen in der Brücke steht, bevorzugt für eine (-CH₂-)_y Gruppe, wobei y gleich 1 oder 2 ist und ein oder mehrere H Atome in der (-CH₂-)_x Gruppe durch einen Rest Rⁱⁱ substituiert sein können, wobei Rⁱⁱ für Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy oder Phenoxy steht, oder zwei Reste Rⁱⁱ, die an zwei benachbarte C-Atome der (-CH₂-)_x Gruppe gebunden sind zusammen einen gegebenenfalls substituierten Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann, bevorzugt einen Benzolring, welcher durch elektronenabgebende oder elektronenziehende Reste substituiert sein kann.

20

25

30

4. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (1)

die Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₁₂-Cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₄-Aryl, C₂-C₁₂-Alkynyl, C₁-C₁₂-Alkylaryl, Halogen, Alkoxy, Phenoxy, CH₂CF₃ oder CF₃ stehen oder zwei Reste R, die an dasselbe Kohlenstoff-Atom gebunden sind, zusammen einen substituierten oder unsubstituierten Benzol-, C₃-C₈-Cycloalkyl- oder C₄-C₁₂-Cycloalkenylring bilden, wobei das Kohlenstoff-Atom, an das die beiden Reste R gebunden sind, jeweils Teil des Benzol-, Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylrings ist.

5

10

5. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (1) M für Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd und/oder Pt oder Mischungen von Metallen der vorgenannten Oxidationsstufen bzw. aus den genannten Gruppen des Periodensystems der Elemente steht.

15

6. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (1) Q für ein Alkalimetall-Gegenion steht, bevorzugt für Kalium, Lithium oder Natrium, $\text{NR}^{\text{iii}}_4^+$ und $\text{PR}^{\text{iii}}_4^+$, wobei Rⁱⁱⁱ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl darstellen oder zusammen einen Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder einen Aryl-Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthält.

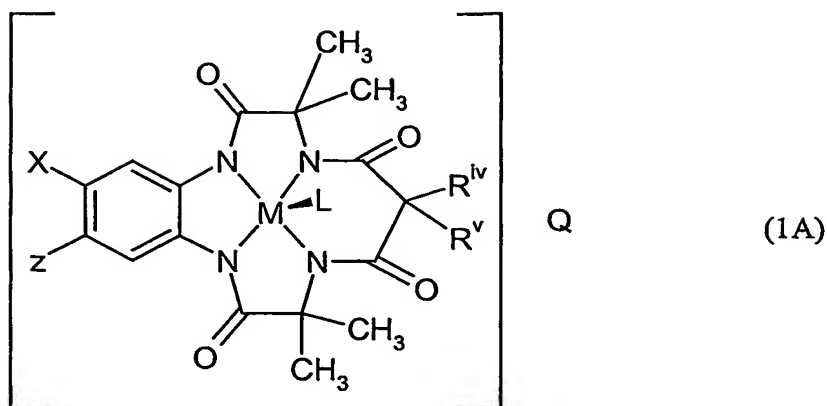
20

25

7. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (1) L ein labiler Ligand ist, bevorzugt H₂O, Cl oder CN.

30

8. Oxidationssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein makrocyclischer Metallkomplexe der allgemeinen Formel (1A) eingesetzt wird,



worin

X und Z unabhängig voneinander Wasserstoff, elektronenabgebende oder elektronenziehende Gruppen bedeuten,

R^{iv} und R^v unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkynyl-, Alkylaryl-, Halogen-, Alkoxy- oder Phenoxy-Reste darstellen oder R^{iv} und R^v zusammen einen Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann,

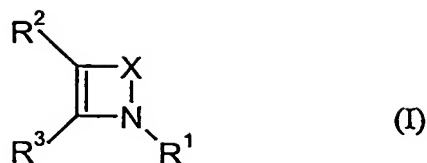
M ein Übergangsmetall der Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI oder aus den Gruppen 6,7,8,9,10 oder 11 des Periodensystems der Elemente,

Q ein Gegenion ist, welches die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht und

L ein weiterer Ligand ist.

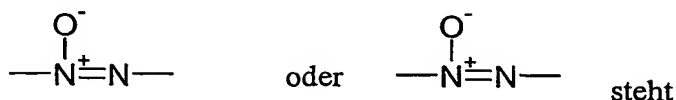
9. Oxidationssystem nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass X und Z unabhängig voneinander in der allgemeinen Formel (1A) Halogen, bevorzugt Chlor, Brom oder Iod, SO_3^- , OSO_3^- , OSO_3R^{vi} , wobei R^{vi} Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl darstellt, NO_2^- , C_1 - C_8 -Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy, C_1 - C_8 -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl und tert.-Butyl, oder Wasserstoff bedeuten.

10. Oxidationssystem nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1A) R^{iv} und R^v unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, bevorzugt C_1 - C_5 -Alkyl, insbesondere bevorzugt beide identisch Methyl oder Ethyl, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkinyl-, Halogen-, Alkoxy- oder Phenoxy-Reste bedeuten oder zusammen einen Cycloalkyl-, insbesondere einen Cyclopentyl oder Cyclohexylring, oder einen Cycloalkenyl-Ring bilden, wobei der Cycloalkyl- oder Cycloalkenyl-Ring gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff.
11. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Oxidationsmittel um Wasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxid-Addukte, bevorzugt Alkalimetall-, insbesondere Natrium-, Lithium- oder Kaliumcarbonatperoxyhydrat, Harnstoff-Peroxid oder Verbindungen, die in der Lage sind, Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung zu freisetzen oder zu erzeugen, bevorzugt Alkalimetall-, insbesondere Natrium-, Kalium- oder Lithiumperborat (als mono- oder tetrahydrat), organische Peroxide, bevorzugt Benzoyl- oder Cumolhydroperoxide, Persulfate, bevorzugt Peroxymonosulfat und Caro'sche Säure, Perphosphate oder Persilikate handelt.
12. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen („Mediator“) um aliphatische, cycloaliphatische, heterocyclische oder aromatische Verbindungen mit mindestens einer OH-, NO-, NOH-, HRN-OH-Funktionalität oder um Mischungen dieser Verbindungen handelt.
13. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formel (I) handelt,



wobei X für $(-\text{N}=\text{N}-)$, $(-\text{N}=\text{CR}^4-)_p$, $(-\text{CR}^4=\text{N}-)_p$, $(-\text{CR}^5=\text{CR}^6)_p$,

5



und p gleich 1 oder 2 ist,

10

wobei die Reste R^1 bis R^6 gleich oder verschieden sein und unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie Salze und Ester davon, bedeuten, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sufamoyl-Gruppen der Reste R^1 bis R^6 unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können, und wobei die Reste R^2 und R^3 eine gemeinsame Gruppe -A- bilden können und -A- dabei $(-\text{CR}^7=\text{CR}^8-\text{CR}^9=\text{CR}^{10}-)$ oder $(-\text{CR}^{10}=\text{CR}^9-\text{CR}^8=\text{CR}^7-)$ bedeutet,

15

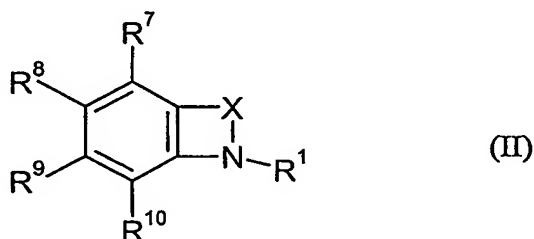
20

wobei die Reste R^7 bis R^{10} gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie Salze und Ester davon, bedeuten, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R^7 bis R^{10} unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können und wobei die C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkyloxy-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phenyl-, Aryl-Gruppen der Reste R^7 bis R^{10} unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest

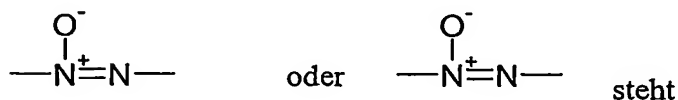
25

R^{11} substituiert sein können und wobei der Rest R^{11} Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, bedeutet, wobei die Carbamoyl, Sulfamoyl, Amino-Gruppen des Restes R^{11} unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit dem Rest R^{12} substituiert sein können und wobei der Rest R^{12} Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder Aryl bedeutet.

14. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formel (II) handelt



wobei X für $(-N=N-)$, $(-N=CR^4-)_p$, $(-CR^4=N-)_p$, $(-CR^5=CR^6)_p$,



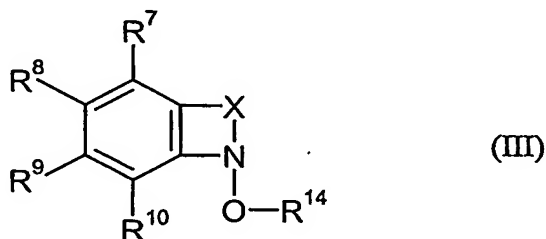
und p gleich 1 oder 2 ist

wobei die Reste R^1 und R^4 bis R^{10} gleich oder verschieden sind und

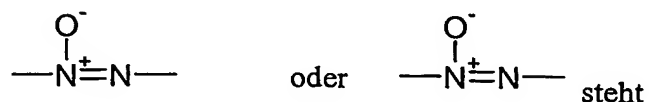
Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie deren Salze und Ester, bedeuten, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R^1 und R^4

bis R^{10} unsubstituiert oder ein oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können und wobei die C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkyloxy-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phenyl-, Aryl- und Aryl- C_1 - C_6 -alkyl-Gruppen der Reste R^1 und R^4 bis R^{10} unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R^{12} substituiert sein können und wobei der Rest R^{12} Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo, Ester und Salze davon, Sulfo-, Sulfinio, bedeutet, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-Gruppen des Restes R^{12} unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit dem Rest R^{13} substituiert sein können und wobei der Rest R^{13} Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl oder Aryl bedeutet.

15. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formel (III) handelt



wobei X für $(-N=N-)$, $(-N=CR^4-)_m$, $(-CR^4=N-)_m$, $(-CR^5=CR^6-)_m$,

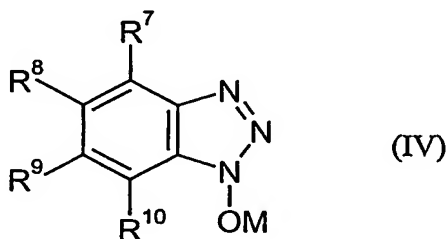


und m gleich 1 oder 2 ist

wobei die Reste R^7 bis R^{10} und R^4 bis R^6 die für die Formel (II) genannten Bedeutungen besitzen und

R^{14} -M bedeutet, wobei M Wasserstoff, Alkali, bevorzugt Lithium, Natrium oder Kalium, Erdalkali, bevorzugt Calcium oder Magnesium, Ammonium, C_1 - C_4 -Alkylammonium oder C_1 - C_4 -Alkanolammonium bedeutet, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Alkylcarbonyl, wobei C_1 - C_{10} -Alkyl und C_1 - C_{10} -Alkylcarbonyl unsubstituiert oder mit einem Rest R^{15} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{15} Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Sulfo, sowie deren Ester und Salze, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie deren Salze und Ester, bedeutet, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen des Restes R^{15} unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können.

- 15 16. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) handelt



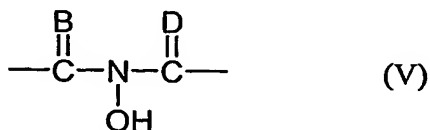
wobei

M Wasserstoff, Alkali, bevorzugt Lithium, Natrium oder Kalium, Erdalkali, bevorzugt Calcium oder Magnesium, Ammonium, C_1 - C_4 -Alkylammonium oder C_1 - C_4 -Alkanolammonium bedeutet und

die Reste R^7 bis R^{10} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono,

Phosphonooxy sowie Salze und Ester davon, bedeuten, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R^7 bis R^{10} unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können und wobei die C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkyloxy-, Carbonyl- C_1 - C_5 -alkyl-, Phenyl-, Aryl-Gruppen der Reste R^7 bis R^{10} unsubstituiert oder ein oder mehrfach mit dem Rest R^{16} substituiert sein können und wobei der Rest R^{16} Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo, Salze oder Ester davon, Sulfeno, Sulfino bedeutet, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl- und Amino-Gruppen des Restes R^{16} unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit dem Rest R^{17} substituiert sein können und wobei der Rest R^{17} Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl oder Aryl bedeutet.

17. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um cyclische N-Hydroxyverbindungen handelt mit mindestens einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring enthaltend die in der allgemeinen Formel (V) genannte Struktur



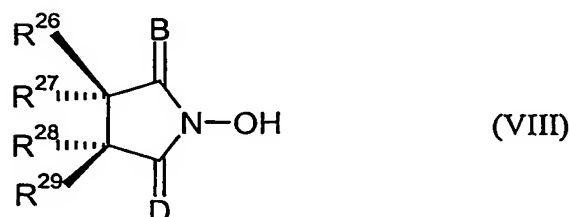
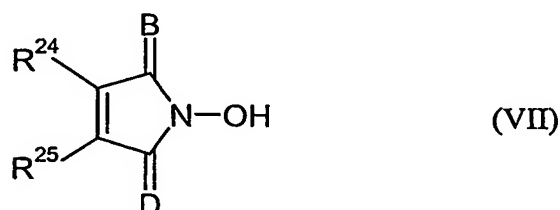
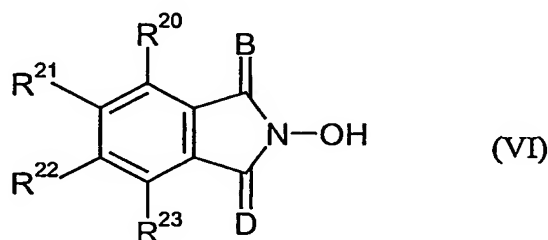
sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

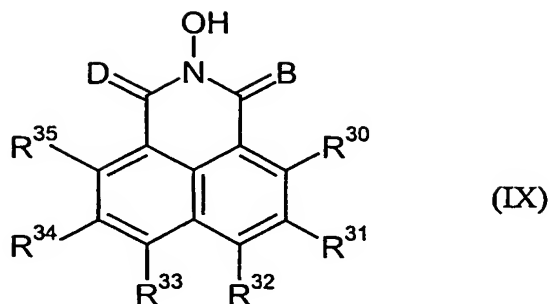
B und D gleich oder verschieden sind, und Sauerstoff, Schwefel oder NR^{18} bedeuten, wobei

R^{18} für Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carbamoyl, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phospho-, Phosphono- oder Phosphonooxy, sowie Ester oder Salze davon steht, wobei

die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{19} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl- und Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R^{19} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{19} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl oder Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy bedeutet.

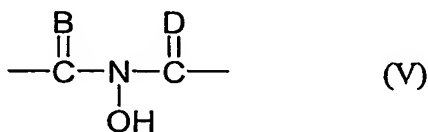
18. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (VI), (VII), (VIII) oder (IX) handelt,





wobei B und D die bereits für die allgemeine Formel (V) genannten Bedeutungen haben und die Reste R^{20} - R^{35} gleich oder verschieden sind und Halogen, Carboxy und Salze oder Ester davon stehen oder die für R^{18} genannten Bedeutungen haben, wobei R^{26} und R^{27} bzw. R^{28} und R^{29} nicht gleichzeitig Hydroxy- oder Aminorest bedeuten dürfen und gegebenenfalls je zwei der Substituenten R^{20} - R^{23} , R^{24} - R^{25} , R^{26} - R^{29} , R^{30} - R^{35} zu einem Ring -E- verknüpft sein können, wobei -E- für

$(-CH=CH)_n$ mit $n = 1$ bis 3, $-CH=CH-CH=N-$ oder



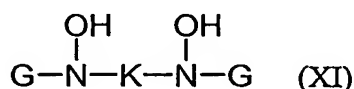
steht

und wobei gegebenenfalls die Reste R^{26} - R^{29} auch untereinander durch ein oder zwei Brückenelemente -F- verbunden sein können, wobei -F- gleich oder verschieden ist und eine der folgende Bedeutungen hat: -O-, -S-, $-CH_2-$, $-CR^{36}=CR^{37}-$, wobei R^{36} und R^{37} gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von R^{20} haben.

19. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (VI), (VII), (VIII) oder (IX) handelt, bei denen B und D Sauerstoff oder Schwefel bedeuten.

20. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formel (X), (XI) oder (XII) handelt,

5



10

sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

G ein einbindiger homo- oder heteroaromatischer ein- oder zweikerniger Rest und

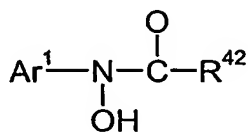
15

L ein zweibindiger homo- oder heteroaromatischer ein- oder zweikerniger Rest ist und wobei diese aromatischen Reste durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R^{38} substituiert sein können, wobei R^{38} stehen kann für Halogen, Hydroxy, Formyl, Cyano, Carbamoyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Carbonyl}$, Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl}$, Phospho, Phosphono, Phosphono-oxy, Ester oder Salze davon, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste wiederum unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{39} substituiert sein können und die Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-alkyl}$ -, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ -, $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkoxy}$ -, $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Carbonyl}$ -, Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl}$ -Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R^{39} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{39} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl,

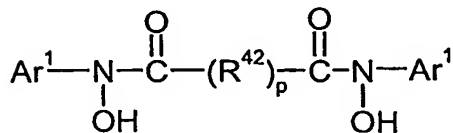
20

25

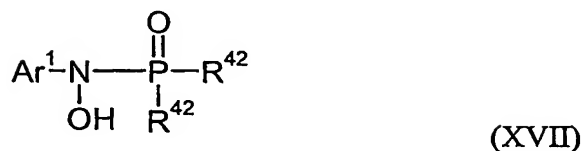
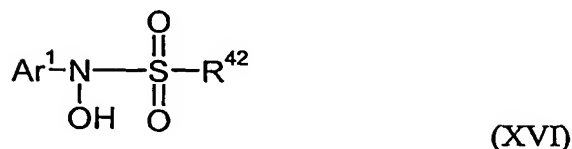
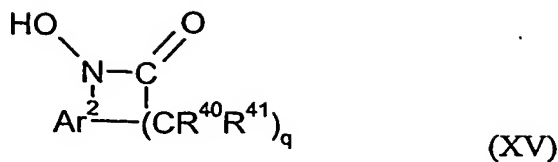
- C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeutet und je zwei Reste R³⁸ oder R³⁹ paarweise über eine Brücke [-CR⁴⁰R⁴¹-]_m, mit m gleich 0,1,2, 3 oder 4 verknüpft sein können und R⁴⁰ und R⁴¹ gleich oder verschieden sind und Carboxy, Ester oder Salze davon, Phenyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeuten und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen [-CR⁴⁰R⁴¹-] durch O, S oder einen gegebenenfalls mit einem C₁-C₅-Alkylrest substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen [-CR⁴⁰R⁴¹-] durch eine Gruppe [-CR⁴⁰=CR⁴¹] ersetzt sein können und einen in amidischer Form vorliegenden einbindigen Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, Kohlensäure, Halbesther der Kohlensäure oder der Carbaminsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester der Phosphorsäure und Diester der Phosphorsäure bedeutet und K einen in amidischer Form vorliegenden zweibindigen Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe der Mono- und Dicarbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, Kohlensäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure oder Monoestern der Phosphorsäure bedeutet.
21. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formel (XIII), (XIV), (XV), (XVI) oder (XVII)



(XIII)



(XIV)



sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

Ar¹ einen einbindigen homo- oder heteroaromatischen einkernigen Arylrest und

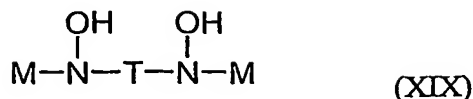
Ar² einen zweibindigen homo- oder heteroaromatischen einkernigen Arylrest bedeutet, die jeweils durch eine oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R⁴⁴ substituiert sein können, wobei R⁴⁴ Hydroxy, Cyano, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Nitro, Nitroso, Amino, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₁₀-Carbonyl, Carbonyl oder C₁-C₆-Alkyl darstellt, wobei die Aminoreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁴⁵ substituiert sein können und die C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl- und Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R⁴⁵ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R⁴⁵ gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Nitro, Amino, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeutet und je zwei Reste R⁴⁴ paarweise über eine Brücke [-CR⁴⁰R⁴¹]_m mit m gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und wobei

R^{40} und R^{41} die bereits in Anspruch 19 genannten Bedeutungen haben und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $[-CR^{40}R^{41}-]$ durch O, S oder einen gegebenenfalls mit einem C_1 - C_5 -Alkylrest substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen $[-CR^{40}R^{41}-]$ durch eine Gruppe $[-CR^{40}=CR^{41}-]$ ersetzt sein können, und wobei R^{42} gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_{10} -Carbonyl bedeutet, wobei die Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{46} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_5 -Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R^{46} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{46} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy bedeutet und R^{43} zweibindige Reste ortho-, meta-, para-Phylen-, Aryl- C_1 - C_6 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkylen- oder C_1 - C_5 -Alkylendioxy bedeutet, wobei die Phylenreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{46} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{46} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

p 0 oder 1 bedeutet und

q eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet.

22. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formel (XVIII) oder (XIX) handelt,



5 sowie deren Salze, Ether oder Ester eingesetzt, wobei

10 M gleich oder verschieden ist und einen einbindigen linearen oder verzweigten, cyclischen oder polycyclischen, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂-Alkylrest bedeutet und wobei dieser Alkylrest durch einen oder mehrere Reste R⁴⁸ substituiert sein kann, wobei R⁴⁸ gleich oder verschieden sind und Hydroxy, Mercapto, Formyl, Carbamoyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Hydroxylamino, Phenyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₁₀-Carbonyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze bedeuten und wobei

15 die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Hydroxylamino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁴⁸ substituiert sein können und die C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁴⁸ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R⁴⁸ gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Salze oder Ester davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Benzoyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeutet und nicht α-ständige Methylengruppen durch O, S oder einen gegebenenfalls einfach substituierten Iminorest ersetzt sein können

20 und

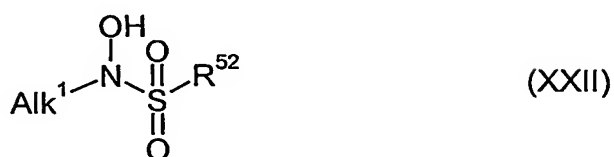
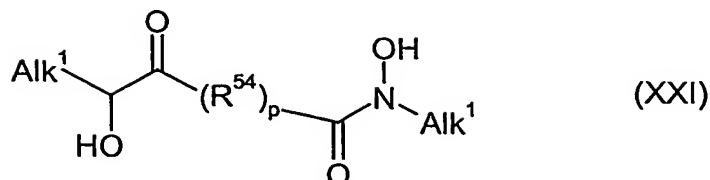
25

30 N^{'''} einen in amidischer Form vorliegenden einbindigen Säurerest von Säuren bedeutet, bei denen es sich um aliphatische, ein- oder zweikernige aromatische oder ein- oder zweikernige heteroaromatische Carbonsäuren mit 1-20 C-Atomen, Kohlensäure, Halbester der Kohlensäure oder der

Carbaminsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester der Phosphorsäure oder Diester der Phosphorsäure handelt und

5 T einen in amidischer Form vorliegenden zweibindigen Säurerest von Säuren bedeutet, bei denen es sich um aliphatische, ein- oder zweikernige aromatische oder ein- oder zweikernige heteroaromatische Dicarbonsäuren mit 1-20 C-Atomen, Kohlensäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure oder Monoester der Phosphorsäure handelt und wobei Alkylreste der in amidischer Form vorliegenden aliphatischen Säuren N^{''''} und
10 T linear oder verzweigt, cyclisch und/oder polycyclisch, gesättigt oder ungesättigt sein können und 1 - 24 Kohlenstoffatome beinhalten und unsubstituiert sind oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R⁴⁷ substituiert und wobei ferner Aryl- und Heteroarylreste der in amidischer Form vorliegenden aromatischen oder heteroaromatischen Säuren N^{'''} und T durch einen oder
15 mehrere Reste R⁴⁹ substituiert sein können, wobei R⁴⁹ substituiert sein können, wobei R⁴⁹ gleich oder verschieden sind und Hydroxy, Mercapto, Formyl, Cyano, Carbamoyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl-C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₁₀-Carbonyl, Phospho,
20 Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten und wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R⁴⁸ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt
25 sein können und ein oder mehrfach mit dem Rest R⁴⁸ substituiert sein können.

23. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (XX), (XXI), (XXII) oder
30 (XXIII) handelt,



5

sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

10 Alk' gleich oder verschieden ist und einen einbindigen linearen oder verzweigten, cyclischen oder polycyclischen, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₁₀-Alkylrest bedeutet,

15 wobei dieser Alkylrest durch einen oder mehrere Reste R⁵⁰ substituiert sein kann, wobei R⁵⁰ gleich oder verschieden sind und Hydroxy, Formyl, Carbamoyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Hydroxylamino, Phenyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Carbonyl bedeuten und wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Hydroxylamino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁵¹ substituiert sein können und die C₁-C₅-Alkoxy-,
20 C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein und mit einem Rest R⁵¹ ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei

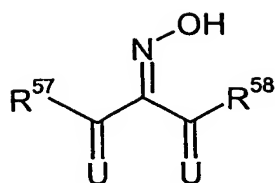
R^{51} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Salze oder Ester davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl, Benzoyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeutet und nicht α -ständige Methylengruppen durch O, S oder einen gegebenenfalls einfach substituierten Iminorest ersetzt sein können und wobei

R^{52} gleiche oder verschiedene einbindige Reste Wasserstoff, Phenyl, Pyridyl, Furyl, Pyrrolyl, Thienyl, Aryl C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy oder C_1 - C_{10} -Carbonyl bedeutet, wobei die Phenyl-, Pyridyl-, Furyl-, Pyrrolyl- und Thienylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{53} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy- und C_1 - C_{10} -Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R^{53} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

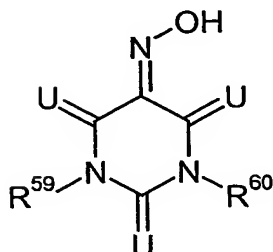
R^{53} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy bedeutet und

R^{54} zweibindige Reste Phenylen, Pyridylen, Thienylen, Furylen, Pyrrolylen, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkylen, C_1 - C_5 -Alkylendioxy bedeutet, wobei Phenylen, Pyridylen, Thienylen, Furylen und Pyrrolylen unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{53} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R^{53} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei p 0 oder 1 bedeutet.

24. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXIV) oder (XXV) handelt



(XXIV)



(XXV)

sowie deren Salze, Ether, oder Ester, wobei

U gleich oder verschieden ist und Sauerstoff, Schwefel oder NR^{55} bedeutet, wobei

R^{55} Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carbamoyl, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl, Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonyl, Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeutet,

wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{56} substituiert sein können und die Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy-, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonyl- und Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{56} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R^{56} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy bedeutet und

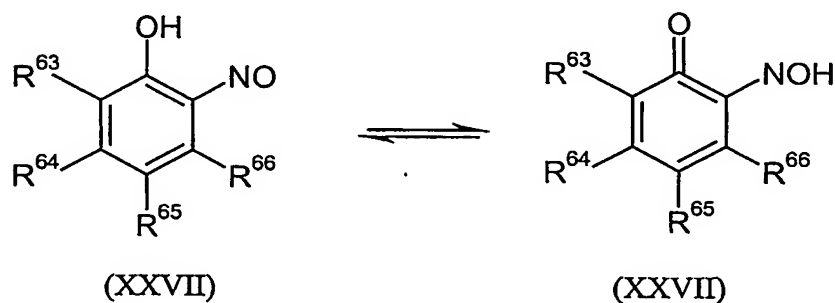
die Reste R^{57} und R^{58} gleich oder verschieden sind und Halogen oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten, oder die für R^{55} genannten

Bedeutungen haben, oder zu einem Ring $[-CR^{61}R^{62}]_n$ mit n gleich 2, 3 oder 4 verknüpft sind und

R^{59} und R^{60} die für R^{55} genannten Bedeutungen haben und

R^{61} und R^{62} gleich oder verschieden sind und Halogen oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten, oder die für R^{55} genannten Bedeutungen haben.

25. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXVI) oder (XXVII)



sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

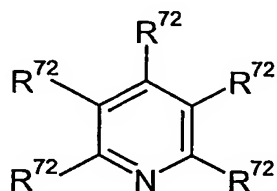
R^{63} , R^{64} , R^{65} und R^{66} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carbamoyl oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Cyano, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{67} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder

ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{67} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei

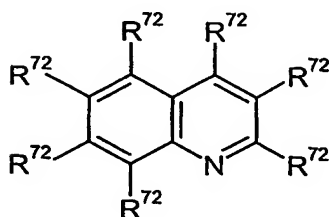
R^{67} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Salze oder Ester davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy bedeutet oder die Reste R^{63} , R^{64} , R^{65} und R^{66} paarweise zu einem Ring $[-CR^{68}R^{69}-]_m$ verknüpft sind, wobei m ganzzahlig ist und einen Wert von 1 bis 4 bedeutet, oder zu einem Ring $[-CR^{70}=CR^{71}-]_n$ verknüpft sind, wobei n ganzzahlig ist und einen Wert von 1 bis 3 bedeutet, und

R^{68} , R^{69} , R^{70} und R^{71} gleich oder verschieden sind und die für R^{63} bis R^{66} genannten Bedeutungen haben.

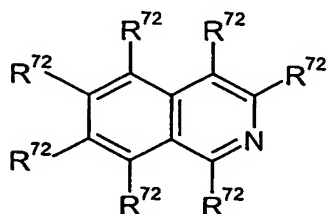
26. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXVIII), (XXIX) oder (XXX) handelt,



(XXVIII)



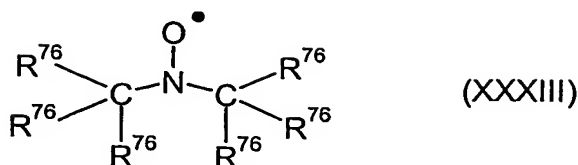
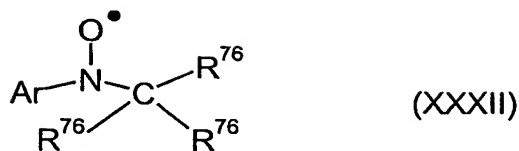
(XXIX)



(XXX)

sowie Tautomere, Salze, Ether oder Ester der genannten Verbindungen, wobei in den Formeln (XXVIII), (XXIX) und (XXX) zwei zueinander ortho- oder para- ständige Reste R^{72} einen Hydroxy- und Nitroso- oder einen Hydroxy- und Mercapto- oder einen Nitroso- und Amino- oder einen Hydroxy- und Mercapto- oder einen Nitroso- und Amino- Rest bedeuten und die übrigen Reste R^{72} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Mercapto, Formyl, Cyano, Carbamoyl oder Carboxy sowie Ester und Salze davon, Sulfo, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Carboryl- C_1 - C_6 -alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester und Salze davon bedeuten und wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{73} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkylreste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{73} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{73} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeutet und je zwei Reste R^{72} oder zwei Reste R^{73} oder R^{72} und R^{73} paarweise über eine Brücke $[-CR^{74}R^{75}-]_m$ mit m gleich 1, 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und R^{74} und R^{75} gleich oder verschieden sind und Carboxy, Ester oder Salze davon, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeuten und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $[-CR^{74}R^{75}-]$ durch O, S oder einen ggf. mit C_1 - C_5 -Alkyl substituierten Imino- oder Amino- Rest und zwei benachbarte Gruppen $[-CR^{74}R^{75}-]$ durch eine Gruppe $[-CR^{74}=R^{75}-]$ ersetzt sein können.

27. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXXI), (XXXII) oder (XXXIII) eingesetzt



wobei

Ar einen einbindigen homo- oder heteroaromatischen ein- oder zweikernigen Rest bedeutet und wobei dieser aromatische Rest durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R^{77} substituiert sein kann, wobei R^{77} Halogen, Formyl, Cyano, Carbamoyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salz davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Carbonyl- C_1 - C_6 -Alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeutet und

wobei die Phenyl-, Carbamoyl- und Sulfamoylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{78} substituiert sein können, der Aminorest ein- oder zweifach mit R^{78} substituiert sein kann und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{78} ein- oder mehrfach substituiert sein können,

wobei R^{78} ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl,

Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeutet und

R⁷⁶ gleich oder verschieden ist und Halogen, Hydroxy, Mercapto, Formyl, Cyano, Carbamoyl, Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-10-Carbonyl, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeutet und

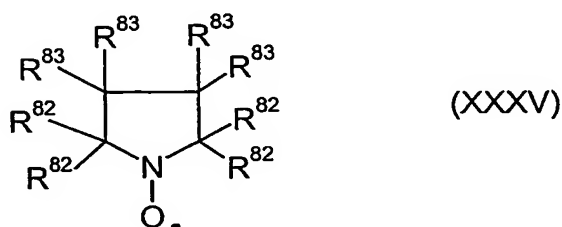
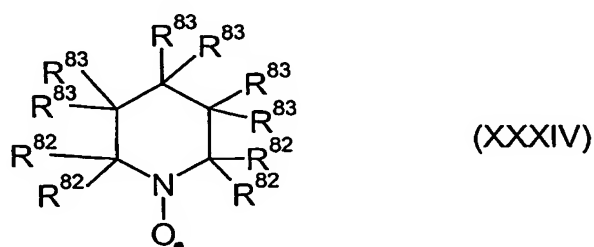
R⁷⁶ im Fall bicyclischer stabiler Nitroxylradikale (Struktur XXXIII) auch Wasserstoff bedeuten kann und

wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁷⁹ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁷⁹ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R⁷⁹ gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeutet und je zwei Reste R⁷⁸ oder R⁷⁹ paarweise über eine Brücke [-CR⁸⁰R⁸¹-]_m mit m gleich 0,1,2,3 oder 4 verknüpft sein können und

R⁸⁰ und R⁸¹ gleich oder verschieden sind und Halogen, Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfamoyl, Phenyl, Benzoyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeuten und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen [-CR⁸⁰R⁸¹-] durch O, S oder einen gegebenenfalls mit C₁-C₅-alkylsubstituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen [-CR⁸⁰R⁸¹-] durch eine Gruppe [-CR⁸⁰=CR⁸¹-], [-CR⁸⁰=N-] oder [-CR⁸⁰=N(O)-] ersetzt sein können.

28. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXXIV) und (XXXV) handelt,

5



10

wobei

R^{82} gleich oder verschieden ist und Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl oder Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl bedeutet, wobei die Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{84} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl- und Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{84} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{84} ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Benzoyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeutet und

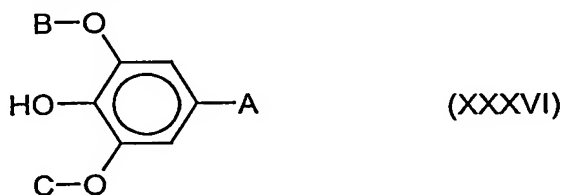
20

R^{83} gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Formyl, Cyano, Carbamoyl, Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Sulfo sowie Ester

25

oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₁₀-Carbonyl, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeutet, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁷⁸ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl und Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁷⁸ ein- oder mehrfach substituiert sein können und eine [-CR⁸³R⁸³-]-Gruppe durch O, einen gegebenenfalls mit C₁-C₅-Alkyl-substituierten Iminorest, einen (Hydroxy)iminorest, eine Carbonylfunktion oder eine gegebenenfalls mit R⁷⁸ mono- oder disubstituierte Vinylidenfunktion ersetzt sein kann und zwei benachbarte Gruppen [-CR⁸³R⁸³-] durch eine Gruppe [-CR⁸³-CR⁸³-] oder [-CR⁸³=N-] oder [-CR⁸³=N(O)-] ersetzt sein können.

29. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXXVI) handelt:



wobei

A eine Gruppe -D, -CH=CH-D, -CH=CH-CH=CH-D, -CH=N-D, oder -N=CH-D darstellt, wobei D eine Gruppe -CO-E, -SO₂-E, -N-XY oder -N⁺-XYZ bedeutet, worin E entweder Wasserstoff, Hydroxy, einen Rest -R oder -OR bedeutet und X, Y und Z gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder ebenfalls einen Rest -R, wobei R ein C₁-C₁₆-Alkyl-, vorzugsweise ein C₁-C₈-Alkylrest ist, und Alkyl jeweils gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt und gegebenenfalls durch eine Carboxy-, Sulfo- oder Aminogruppe substituiert ist; und

B und C gleich oder verschieden sind und eine Gruppe C_mH_{2m+1} mit $1 \leq m \leq 5$ darstellen.

- 5 30. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12,
dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden
Verbindungen um eine der folgenden Verbindungen handelt:

- 10 3-Amino-N-hydroxyphthalimid,
4-Amino-N-hydroxyphthalimid,
N-Hydroxyphthalimid,
3-Hydroxy-N-hydroxyphthalimid,
3-Methoxy-N-hydroxyphthalimid,
3,4-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,
4,5-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,
15 3,6-Dihydroxy-N-hydroxyphthalimid,
3,6-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,
3-Methyl-N-hydroxyphthalimid,
4-Methyl-N-hydroxyphthalimid,
3,4-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,
20 3,5-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,
3,6-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,
3-Isopropyl-6-methyl-N-hydroxyphthalimid,
3-Nitro-N-hydroxyphthalimid,
4-Nitro-N-hydroxyphthalimid,
25 1-Hydroxybenzotriazol und dessen Salze
1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure und deren Salze
30 1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure und deren Salze

Violursäure,
N-Hydroxyacetanilid,
3-Nitrosochinolin-2,4-diol,
2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
5 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
2,4-Dinitroso-1,3-dihydroxybenzol,
2-Nitroso-1-naphthol-3-sulfonsäure,
1-Nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonsäure und
Methylsyringat.

10

31. Verfahren zur Oxidation von oxidierbaren Substanzen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die oxidierbare Substanz mit einem Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-30 in Kontakt bringt.

15

32. Verfahren zur Entfernung überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs von textilen Materialien nach einer Färbung, bevorzugt einer Reaktivfärbung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das gefärbte textile Material in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit einem Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-30 in Kontakt gebracht wird.

20

33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass das gefärbte textile Material in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem Oxidationssystem in Kontakt gebracht wird, indem man mindestens einer der Spülflotten entweder

25

1) die drei Komponenten des Oxidationssystems einzeln in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder aber einzeln und gleichzeitig zusetzt oder

30

2) zunächst die beiden Komponenten des makrocyclischen Metallkomplexes und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung zusetzt und anschließend das Oxidationsmittel oder

- 3) zunächst die beiden Komponenten des Oxidationsmittels und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung zusetzt und anschließend den makrocyclischen Metallkomplex.

5

34. Gefärbtes, textiles Material erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 32 oder 33.

10

35. Verfahren zur Entfernung von farbigen Verunreinigungen aus industriellem Abwasser, bevorzugt aus Abwasser der papier- oder textilverarbeitenden Industrie, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das industrielle Abwasser mit einem Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 30 in Kontakt bringt.

15

36. Abwasser, bevorzugt Abwasser der papier- oder textilverarbeitenden Industrie, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 35.

20

37. Verfahren zur Aufhellung farbiger Verunreinigungen auf festen Materialien, bevorzugt auf Textilien, Papier oder Leder, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die festen Materialien mit einem Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 30 in Kontakt gebracht werden.

25

38. Feste Materialien, bevorzugt Textilien, Papier oder Leder, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 37.

Oxidationssystem enthaltend einen makrocyclischen Metallkomplex, dessen
Herstellung und Verwendung

ZUSAMMENFASSUNG

Bereitgestellt wird Oxidationssystem enthaltend einen makrocyclischen Metallkomplex, ein Oxidationsmittel und eine oxidationsverstärkende Verbindung. Dieses Oxidationssystem eignet sich unter vielfältigen Reaktionsbedingungen zur Oxidation von oxidierbaren Substanzen, indem man die oxidierbare Substanz mit dem speziellen Oxidationssystem in Kontakt bringt. Möglich ist beispielsweise der Einsatz in einem Verfahren zur Entfernung überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs von textilen Materialien nach einer Färbung.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.